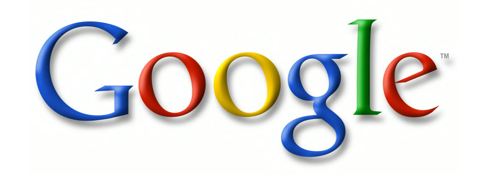
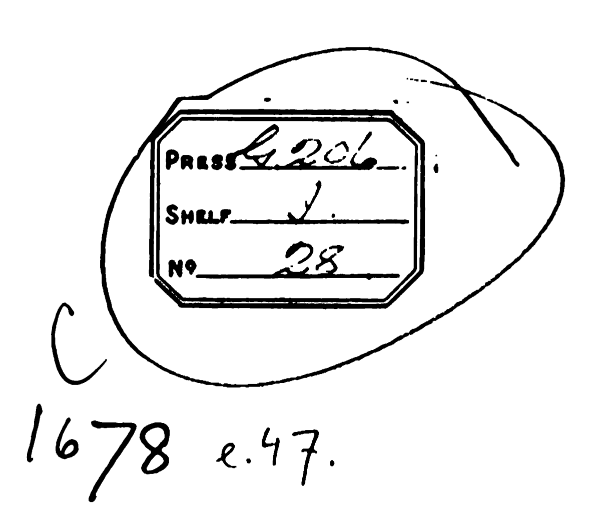





PRESS G.206
SHELF 1.
No 28



ANLEITUNG

ZUR

UNTERSUCHUNG VON WASSER,

WELCHES ZU

GEWERBLICHEN UND HÄUSLICHEN ZWECKEN

ODER ALS

TRINKWASSER

BENUTZT WERDEN SOLL.

Holzstiche
aus dem xylographischen Atelier
von Friedrich Vieweg und Sohn
in Braunschweig.

Papier
aus der mechanischen Papier-Fabrik
der Gebrüder Vieweg zu Wendhausen
bei Braunschweig.

ANLEITUNG

ZUR

UNTERSUCHUNG VON WASSER,

WELCHES ZU

GEWERBLICHEN UND HÄUSLICHEN ZWECKEN

ODER ALS

TRINKWASSER

BENUTZT WERDEN SOLL.

ZUM GEBRAUCHE FÜR TECHNIKER, FABRIKANTEN, PHARMACEUTEN, CHEMIKER UND ÄRZTE

BEARBEITET VON

DR. WILHELM KUBEL.

ZWEITE,

VOLLSTÄNDIG UMGEARBEITETE UND VERMEHRTE AUFLAGE

VON

DR. FERD. TIEMANN,

Assistent am chemischen Laboratorium der Universität Berlin

UNTER

MITWIRKUNG DES VERFASSERS DER ERSTEN AUFLAGE.

MIT IN DEN TEXT EINGEDRUCKTEN HOLZSTICHEN.

BRAUNSCHWEIG,

DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.

1874.

VORREDE.

Die jetzt so häufig geforderte Untersuchung von Wasser zu technischen Verwendungen oder von Trinkwasser machte es wünschenswerth, eine Zusammenstellung der Methoden zu haben, mittelst deren die wichtigeren Bestandtheile eines Wassers quantitativ rasch und doch genau zu bestimmen sind, um im Stande zu sein, über die Brauchbarkeit desselben für bestimmte Zwecke entscheiden zu können. Solche Bestimmungsmethoden konnten nur maassanalytische sein, und habe ich in vorliegender „Anleitung“ versucht, die dazu brauchbaren ausführlich mitzutheilen und durch herbeigezogene Beispiele ihre Anwendung noch zu erleichtern, so dass selbst derjenige, welcher auch weniger mit maassanalytischen Arbeiten vertraut ist, mit Hülfe dieser Anleitung leicht im Stande sein wird, ein Wasser so weit zu untersuchen, als nöthig ist, um sich eine Ansicht über die Brauchbarkeit desselben zu verschaffen. Für einige Bestandtheile, so für Salpetersäure, Ammonverbindungen ist nur eine qualitative Nachweisung gegeben, weil eine einfache quantitative Bestimmungsmethode derselben noch fehlt. Die angeführte ältere Methode zur Bestimmung der Härte des Wassers ist der neueren nach meinen Erfahrungen vorzuziehen, die Bestimmung der organischen Substanzen nach der von mir wesentlich veränderten Methode ist jetzt eine leicht ausführbare.

Braunschweig, im October 1866.

W. Kubel.

VORWORT ZUR ZWEITEN AUFLAGE.

Das kleine Buch hat eine Reihe von Jahren im Buchhandel gefehlt; der Verfasser der ersten Auflage war durch eine veränderte Lebensstellung an der Bearbeitung einer neuen Ausgabe verhindert worden. Auf seinen Wunsch, unter seiner Mitwirkung und im Einverständniss mit den Herren Verlegern habe ich diese Bearbeitung übernommen. Dieselbe fällt in eine Zeit, in welcher die Wichtigkeit der chemischen Untersuchung der natürlichen Wasser und namentlich des Trinkwassers wohl noch mehr als früher erkannt wird, in welcher aber die Meinungen über die dabei einzuschlagenden Wege eben so sehr von einander abweichen.

Besonders die Bestimmung der Härte, welche in technischer Beziehung von grosser Wichtigkeit ist, die Bestimmungen der Schwefelsäure, der salpetrigen Säure, der Salpetersäure, des Ammoniaks und der organischen Stoffe, kurz der Substanzen, welche fast immer von ungehörigen Zuflüssen aus Senkgruben und Rinnsteinen etc. herstammen und welche entweder selbst schädliche Verunreinigungen des Wassers sind oder eine solche Verunreinigung mindestens anzeigen, haben stets erneute Discussionen hervorgerufen. Eine vergleichende genaue Prüfung der für die Bestimmung dieser Substanzen vorgeschlagenen verschiedenen Methoden war durchaus wünschenswerth, ja nothwendig bei der neuen Bearbeitung eines Buches, welches speciell von der chemischen Untersuchung der natürlichen Wasser handelte. Diese Prüfung der Methoden habe ich so genau und eingehend ausgeführt, als dies die Reichhaltigkeit des vorliegenden Materials und die begrenzten Kräfte des Einzelnen gestatteten, und meine Bearbeitung auf die dabei erhaltenen Resultate gestützt.

Hinreichende Genauigkeit der Resultate, Einfachheit der vorzunehmenden Operationen, so wie möglichste Beschränkung der äusseren Hülfsmittel bedingen den Werth und die allgemeine Anwendbarkeit einer analytischen Methode; von diesen Gesichtspunkten aus habe ich die Auswahl der zu beschreibenden Verfahren getroffen.

Auch von der vergleichenden Prüfung mussten natürlich die Bestimmungsweisen ausgeschlossen bleiben, welche ihrem Wesen nach den obigen Anforderungen von vornherein selbst nicht annähernd entsprachen; aus diesem Grunde wenigstens kann der von mir angestellten Untersuchung der Vorwurf der Unvollständigkeit nicht gemacht werden.

Bei der Prüfung der verschiedenen, für die Bestimmung einer einzelnen Substanz, z. B. der Salpetersäure, der Schwefelsäure, des Ammoniaks etc., vorgeschlagenen Methoden ergab sich häufig, dass die letzteren verschiedene Vortheile und Nachtheile besassen, so zwar, dass die Vortheile einer dieser Methoden nicht so überwiegende waren, um ihr im Sinne der oben präcisirten Erfordernisse eines guten analytischen Verfahrens unter allen Umständen vor allen übrigen den Vorzug zu geben; in solchen Fällen habe ich, wenn die gleichzeitig zu Tage getretenen Nachtheile der einen oder anderen Methode die allgemeine oder möglichst allgemeine Anwendung derselben bei Wasseruntersuchungen nicht hinderten, oder wenn diese Nachtheile durch eine zweckmässige Abänderung des Verfahrens zu beseitigen waren, die verschiedenen Methoden neben einander beschrieben, zugleich aber die Bedingungen, unter denen sie gute oder genügende Resultate geben, und den Grad der Genauigkeit der letzteren festzustellen versucht.

Wie mein Freund Kubel in der ersten Auflage, so habe auch ich bei der neuen Bearbeitung den schneller auszuführenden maassanalytischen Verfahren, wo dies irgend anging, den Vorzug vor den längere Zeit in Anspruch nehmenden gewichtsanalytischen Methoden gegeben; nur erschien es mir wünschenswerth, bei der Beschreibung der quantitativen Methoden möglichst alle gewöhnlich oder häufig in den natürlichen Wassern vorkommenden Substanzen, deren quantitative Bestimmung eventuell verlangt werden kann, zu berücksichtigen. Da, wo es einfache volumetrische Verfahren nicht gab (Bestimmung der Kieselsäure, Bestimmung der Alkalien u. s. w.), musste ich natürlich auf die ponderalen zurückgreifen.

Die Beschreibung von Methoden zur quantitativen Bestimmung

des Mangans und Bleis, für welche qualitative Prüfungsverfahren angegeben sind, habe ich unterlassen, weil man bei Untersuchungen der gewöhnlichen Wasser nur äusserst selten in die Lage kommt, diese Metalle quantitativ bestimmen zu müssen, in einem solchen Falle aber ausführliche Lehrbücher der analytischen Chemie zur Verfügung stehen werden.

Die Erläuterung der Methoden habe ich von der Beschreibung der zweckmässigen Ausführung derselben meist getrennt, um das Verständniss der ersteren und das Arbeiten nach den gegebenen Vorschriften zu erleichtern.

Das kleine Buch ist in der zweiten Ausgabe durch Einschaltung neuer Capitel (Berechnung der Analysen, die erforderlichen Eigenschaften eines guten Trinkwassers u. s. w.) vielfach vermehrt und da, wo dies nöthig erschien, mit Holzstichen ausgestattet worden. In dem ersten der angeführten Capitel (Berechnung der Analysen) habe ich die inneren Gründe entwickelt, welche die Existenz bestimmter Verbindungen im Wasser andeuten.

Bei der Anordnung des Stoffes haben mich ausschliesslich Rücksichten der Zweckmässigkeit geleitet; ich habe zuerst einen Begriff von der Natur der verschiedenen Wasser (Regenwasser, Brunnenwasser etc.), der darin gewöhnlich vorkommenden Substanzen und Verunreinigungen zu geben versucht, danach das Einsammeln einer Durchschnittsprobe, die qualitative und quantitative Prüfung u. s. f. folgen lassen. Bei letzterer sind die häufig vorkommenden Bestimmungen, bei der Beschreibung der für die Bestimmung einzelner Substanzen angeführten verschiedenen Methoden diejenigen, welche die meisten Vortheile bieten, vorangestellt.

Die Herren Joseph Bendix, Carl Osterland und Siegbert Reymann haben mich bei der Untersuchung der verschiedenen Methoden freundlich unterstützen wollen; ich bin diesen Herren für die mir geleistete werthvolle Hülfe, den Herren Verlegern des Werkchens aber für die grosse Bereitwilligkeit, mit welcher sie durch noch während des Druckes angestellte Untersuchungen nothwendig gewordene, oft schwierige Veränderungen im fertigen Satze zugelassen haben, zu grossem Danke verpflichtet.

Berlin, im Januar 1874.

Ferd. Tiemann.

INHALTSVERZEICHNISS.

Das Wasser zu gewerblichen und häuslichen Zwecken und das Trinkwasser.

Anhang.



I.

Das Wasser zu gewerblichen und häuslichen Zwecken und das Trinkwasser.

Allgemeines.

Zu gewerblichen und häuslichen Zwecken werden hauptsächlich Quellwasser (Brunnenwasser) oder Flusswasser, seltener Regenwasser (Meteorwasser) verwandt, als Trinkwasser dienen gewöhnlich Quellwasser (Brunnenwasser) und filtrirtes Flusswasser.

Keines dieser Wasser ist ein im chemischen Sinne vollständig reines Wasser, alle sind verdünnte, zum Theil sehr verdünnte Lösungen der verschiedensten Substanzen (Gase, anorganische und organische Stoffe) in Wasser.

Für fast alle Verwendungen des Wassers sind die darin enthaltenen Substanzen und deren Mengenverhältnisse von grosser Bedeutung, die Brauchbarkeit und der Werth des Wassers werden dadurch bedingt.

Regenwasser. Das Regenwasser, vorzüglich während der letzten Periode eines Regenfalles, ist als Product der grossen, natürlichen Destillation das reinste der natürlich vorkommenden Wasser und kann in manchen Fällen das künstlich destillirte Wasser ersetzen. Es enthält immer, wenn auch in sehr geringer Menge Kohlensäure, Salpetersäure, salpetrige Säure, Ammoniak, Sauerstoff und Stickstoff,

Substanzen, welche es bei seiner Verdichtung aus der Atmosphäre aufnimmt.

Quell- und Brunnenwasser. Die Quell- oder Brunnenwasser zeigen in ihrer Zusammensetzung weitgreifende Verschiedenheiten. Es lassen sich dabei zwei grosse Classen aus einander halten, zwischen denen allerdings unzählige Uebergänge bestehen.

Das aus den oberen Erdschichten entnommene Wasser, welches durch Ansammlung des diese Schichten durchtränkenden, sogenannten Grundwassers erhalten wird, ist in den meisten Fällen durchaus verschieden von dem Wasser, welches Erd- und Gesteinsschichten auf eine weitere Strecke und in grösserer Tiefe durchströmt hat.

Da das zuletzt erwähnte Wasser meist freiwillig als Quelle zu Tage tritt und nur selten durch künstliche Brunnen gefördert wird, die überwiegende Mehrzahl unserer Brunnen aber ein Wasser der ersten Art liefert, so mag es erlaubt sein, dieses kurzweg Brunnenwasser, jenes Quellwasser zu nennen.

Es wird dadurch also eine Unterscheidung getroffen, welche sich nicht immer, wenn auch meistens, in den verschiedenen Bedeutungen wiederfindet, welche die Bezeichnungen Brunnenwasser und Quellwasser im gewöhnlichen Leben haben.

Brunnenwasser. Das Brunnenwasser ist gewöhnlich reich an mineralischen, häufig auch an organischen Bestandtheilen. Dieser Umstand erklärt sich leicht aus seiner Entstehungsweise.

Das Wasser ist das allgemeinste Lösungsmittel und nur sehr wenig Substanzen sind darin vollständig unlöslich.

Das Meteorwasser löst, indem es in den Boden eindringt, von den darin enthaltenen löslichen Stoffen (Chloriden, Nitraten und Sulfaten des Ammoniaks, der Alkali- und der Erdalkalimetalle, sowie von organischen löslichen Substanzen) mehr oder weniger auf, zugleich absorbirt es reichlich Kohlensäure, welche in den oberen humusreichen Schichten fast immer in grosser Menge vorkommt, und erlangt so das Vermögen, auch zersetzend und um so mehr lösend auf die Gesteine einzuwirken, welche es durchfliesst.

Als Producte einer solchen Zersetzung treten Substanzen auf, welche wenigstens theilweise in Wasser löslich sind (Alkalisilicate); die Lösung anderer Körper (Carbonate der Erdalkalimetalle, des Eisens und des Mangans) wird durch die in dem Wasser enthaltene freie Kohlensäure vermittelt, diese Verbindungen gehen als Bicarbonate (doppelt kohlensaure Salze) in Lösung.

Quellwasser. Das Quellwasser enthält fast immer geringere Mengen von mineralischen und namentlich von organischen Be-

standtheilen. Es ist daher gewöhnlich ein reineres Wasser, als das Brunnenwasser.

Der Grund hiervon ist hauptsächlich in der, der auflösenden Kraft des Wassers entgegenwirkenden Flächenanziehung des porösen Bodens zu suchen, das Wasser wird durch letzteren auch in Bezug auf seine löslichen Bestandtheile gleichsam filtrirt. Bei längerem Verweilen des Wassers in den verschiedenen Erd- und Gesteinsschichten treten ferner einige Umsetzungen ein, theils zwischen den in Lösung befindlichen Substanzen für sich, theils in Wechselwirkung dieser mit den Bestandtheilen des Bodens, durch welche die Menge der gelösten Stoffe ebenfalls vermindert wird.

Die porösen Erdschichten halten z. B. organische Substanzen, Ammoniak und Kaliumsalze mit grosser Kraft zurück, ein Theil des im Wasser aufgelösten Sauerstoffs wird zur Oxydation der gelöst bleibenden organischen Substanzen verwandt, oder oxydirt etwa vorhandenes Eisenbicarbonat zu unlöslichem Eisensesquioxydhydrat, Alkalisilicate geben mit gleichzeitig gelösten Calciumsalzen unlösliches Calciumsilicat oder werden direct von Kalkschichten unter Bildung eines unlöslichen Doppelsilicates zurückgehalten etc. etc.

Zuweilen trifft das Wasser auch in der Tiefe auf massenhafte Ansammlungen von Kohlensäure, sättigt sich damit unter Druck und wirkt mit der im erhöhten Maasse wiedererlangten auflösenden und zersetzenden Kraft von Neuem auf das umgebende Gestein. Die Erscheinung ist daher nicht auffällig, dass Quellwasser unter Umständen ebenso wie Brunnenwasser mit Mineralstoffen beladen sein kann.

Flusswasser. Das Flusswasser enthält meist viel weniger gelöste Mineralstoffe als das Brunnenwasser, seine Zusammensetzung nähert sich mehr der des Quellwassers. Das Bachwasser bildet den natürlichen Uebergang zwischen Quellwasser und Flusswasser.

Die stete Verminderung der gelösten mineralischen Bestandtheile beim Fliessen des Wassers auf der Oberfläche der Erde wird besonders durch eine allmähliche Zersetzung der in Lösung enthaltenen Bicarbonate des Magnesiums, Calciums, Eisens etc. in einfache Carbonate, welche sich ausscheiden, und freie Kohlensäure, die in die Luft entweicht, bedingt; auch ist die Flächenanziehung des Flussbettes hierbei ein anderer nicht unwichtiger Factor.

Gelangen Abflüsse aus Städten oder Fabriken in verhältnissmässig kleine Flüsse oder Bäche, so kann die Menge der organischen Substanzen und anderer fremder Stoffe in dem Wasser derselben

so vermehrt werden, dass es zu manchen Verwendungen nicht mehr tauglich ist, z. B. zum Genuss für Menschen und Thiere, zum Bierbrauen, zur Zuckerfabrikation und anderen.

Zusammensetzung der natürlichen Wasser. Die chemische Zusammensetzung eines Wassers ist das Product aller Umsetzungen, welche dasselbe seit seiner Verdichtung aus der Atmosphäre bis zu dem Augenblicke, wo es als Quell-, Brunnen- oder Flusswasser geschöpft wird, bewirkt und vermittelt hat.

Die Bestandtheile eines Quell- oder Brunnenwassers sind daher im Wesentlichen Bestandtheile der Erdschichten, welche es vorher durchströmte, und wenn diese und ihre Zusammensetzung genau bekannt sind, so kann man daraus die normale qualitative Zusammensetzung eines solchen Wassers voraussagen.

Die Hauptmasse der Erdoberfläche besteht aus den Verbindungen nur weniger Elemente, und es ist daher natürlich, dass sich in Quell-, Brunnen- oder Flusswassern unter den gewöhnlichen Verhältnissen nur eine sehr begrenzte Anzahl von Substanzen gelöst wiederfinden.

Vorzugsweise sind es Salze der Alkali- und Erdalkalimetalle des Aluminiums (Thonerde), Eisens, Mangans, und des Ammoniaks, in denen als Säuren die Kohlensäure, Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure, Kieselsäure, event. auch Phosphorsäure, und sehr selten Schwefelwasserstoff fungiren, welche in das Wasser übergehen; ferner werden lösliche, organische Substanzen meist in geringer Menge und von Gasen Kohlensäure, Sauerstoff und Stickstoff davon aufgenommen.

Verunreinigungen des Wassers. Ausser diesen natürlichen Bestandtheilen enthält das Brunnenwasser in stark bevölkerten Städten und sonst in der Nähe von Orten, wo Auswurfsstoffe aller Art angehäuft sind, deren lösliche Bestandtheile den Boden durchtränken und sich entweder dem Grundwasser beimischen oder auch wohl direct durch das Tagewasser in die Brunnen gespült werden, Bestandtheile dieser Auswurfsstoffe. Besonders Sulfate, Chloride, Nitrate und Nitrite der Alkali-, Erdalkalimetalle und des Ammoniaks, sowie lösliche organische Stoffe und ausnahmsweise auch Schwefelwasserstoff gelangen auf diese Weise als wirkliche Verunreinigungen in das Brunnenwasser und häufen sich zuweilen darin bedeutend an.

Die genannten Substanzen können sämmtlich in den Auswurfsstoffen enthalten, oder doch durch Zersetzung derselben entstanden sein.

Wechsel der Zusammensetzung. Bei der grossen Verschiedenheit der Umstände und Bedingungen, unter denen die Bestandtheile des Wassers und des Bodens auf einander einwirken, bei der Mannigfaltigkeit der Formationen, ihrer Zusammensetzung und Zersetzbarkeit kann es nicht anders sein, als dass die Beschaffenheit der natürlich vorkommenden Wasser, also die Summe der darin aufgenommenen Stoffe und ihre Art grosse und weitgreifende Verschiedenheiten zeigt, wie dies bereits früher bei den verschiedenen Wassern erläutert ist. Da aber die Umstände und Bedingungen (Temperatur etc.) wechseln, so kann die Zusammensetzung selbst ein und desselben Wassers zu verschiedenen Zeiten eine erheblich verschiedene sein.

Suspendirte Substanzen. Ausser den gelösten Bestandtheilen enthalten natürliche Wasser, namentlich das Flusswasser, häufig noch mechanisch beigemengte, deren Natur ebenfalls verschieden ist (Sand, Thon, organische Substanz). Man pflegt diese das Wasser trübenden Beimengungen als suspendirte Substanzen zu bezeichnen. Durch Absetzenlassen oder Filtriren lässt sich das Wasser hiervon meist leicht befreien.

Härte des Wassers. Ein Wasser, welches bedeutende Mengen von Salzen der Erdalkalimetalle (Calcium, Magnesium) enthält, nennt man ein h a r t e s Wasser. Hülsenfrüchte, darin gekocht, bleiben hart, indem das Legumin, ein Bestandtheil derselben, mit dem Kalke und der Magnesia unlösliche Verbindungen eingeht und dadurch das Eindringen des Wassers in das Innere der Samen verhindert. Zum Waschen kann ein solches Wasser nur mit grossem Aufwand an Seife benutzt werden, da jene Salze die Seife zersetzen, sie unwirksam machen. Kesselstein ist der hauptsächlich aus Kalksalzen bestehende feste Rückstand, welcher sich beim Einkochen des Wassers bildet; je härter nun ein Wasser ist, je reicher also an Salzen der Erdalkalimetalle, desto mehr Kesselstein wird dasselbe absetzen.

Ein an Calcium- und Magnesiumsalzen armes Wasser nennt man ein w e i c h e s Wasser.

Aus den oben gemachten Angaben geht hervor, dass das Brunnenwasser gewöhnlich hartes, das Flusswasser meist weiches Wasser ist, man wird daher unter sonst gleichen Umständen letzteres beim Gebrauch zu gewerblichen und häuslichen Zwecken vorziehen.

Einfluss der Kohlensäure. Die Kohlensäure ertheilt dem Wasser den erfrischenden Geschmack und vermittelt, wie schon erwähnt, die Lösung der Erdalkalicarbonate. Beim Kochen des Wassers entweicht die freie und die sogenannte halbgebundene Kohlensäure, das ist die, welche mit den Carbonaten zu Bicarbonaten verbunden war; das Wasser trübt sich, die Erdalkalicarbonate fallen nieder, aus dem härteren Wasser wird ein weicheres.

In solchem Wasser erzeugt Kalkwasser (eine Lösung von Kalkhydrat in Wasser) einen Niederschlag oder eine Trübung, indem Calciumcarbonat gefällt wird und zwar das, welches sich gebildet hat durch Verbindung der freien und halbgebundenen Kohlensäure mit dem Kalk des Kalkwassers, wie auch das, welches ursprünglich in dem Wasser als Bicarbonat gelöst war.

Man macht von beiden Reactionen im Grossen Anwendung, um hartes Wasser, welches seine Härte hauptsächlich gelösten Bicarbonaten verdankt, weich zu machen, um dasselbe z. B. zum Speisen von Dampfkesseln benutzen zu können.

Einfluss grösserer Mengen von Chloriden und Nitraten. Ein Wasser mit einem bedeutenden Gehalt an Chloriden und Nitraten erschwert das Erhärten der Mörtel etc.

Es ist hier nicht der Ort, auf alle Verhältnisse aufmerksam zu machen, welche die Anwendbarkeit eines Wassers verhindern oder beeinflussen, es sollen vielmehr in dem Folgenden sofort die Methoden besprochen werden, welche gestatten, die einzelnen Bestandtheile eines Wassers aufzufinden und quantitativ zu bestimmen. Hierbei sind jedoch nur die bereits erwähnten Substanzen berücksichtigt, welche unter gewöhnlichen Verhältnissen in einem natürlichen Wasser vorkommen können, auch ist von der Bestimmung des in diesen Wassern stets gelösten Sauerstoffs und Stickstoffs Abstand genommen.

II.

Einsammeln einer Durchschnittsprobe.

Wie die chemische Untersuchung eines Rohmaterials oder technischen Fabrikates nur dann den erwünschten Aufschluss geben kann, wenn man dazu eine gute Durchschnittsprobe angewandt hat, so hängt auch der Erfolg einer Wasseruntersuchung durchaus von einer dazu verwandten, geeigneten Wasserprobe ab. Es ist daher auf das Einsammeln derselben besondere Sorgfalt zu verwenden; diese ist hierbei um so nothwendiger, weil die natürlichen Wasser unter allen Umständen nur verdünnte Lösungen sind, daher verhältnissmässig nur wenig fremde Substanzen enthalten. Eine selbst geringe von aussen eingeführte Verunreinigung ist also im Stande, die Resultate der Analyse und das sich daraus ergebende Urtheil über das betreffende Wasser bedeutend zu beeinflussen.

Als Sammelgefässe dienen am besten gut gereinigte Glasflaschen, wenn möglich mit Glasstopfen. Dieselben sind Steinflaschen, von deren Reinheit im Innern man sich nicht so gut durch den Augenschein überzeugen kann, vorzuziehen.

Gebraucht man Körke zum Verschliessen der Flaschen, so lässt man sie vor der Verwendung zweckmässig einige Zeit in dem betreffenden Wasser liegen oder wäscht sie doch gründlich damit aus.

Die Gefässe füllt man practisch, indem man sie in das aufzusammelnde Wasser eintaucht, wobei man die Oberfläche, auf der gewöhnlich Staub und andere fremde Stoffe schwimmen, wie auch den trüben Untergrund vermeiden muss. In jedem Falle fülle man die Flaschen zuerst vollständig, entleere sie wieder, schwenke sie noch einige Male mit dem Wasser aus und fülle sie dann erst definitiv auf.

Pumpt man Wasser aus einem Brunnen, so lasse man das zuerst auslaufende Wasser, welches längere Zeit in den Röhren gestanden hat, fort und sammele erst die später fliessenden Theile.

Leitungswasser nimmt man aus einer häufig gebrauchten Röhre und nicht aus einem Sammelbehälter.

III.

Qualitative Prüfung des Wassers.

In einigen Fällen genügt die qualitative Prüfung eines Wassers zur Beurtheilung desselben, sie geht der quantitativen Prüfung stets voraus.

Ein gutes Wasser muss klar, farblos und geruchlos sein, es ist das ein Beweis vom Nichtvorhandensein im Wasser suspendirter unlöslicher Substanzen, grösserer Mengen organischer Substanzen, welche dem Wasser eine gelbliche Farbe ertheilen, und zersetzter, stickstoffhaltiger organischer Stoffe, wodurch meist übelriechende Gase in das Wasser gelangen.

Klarheit und Färbung. Zur Ermittelung der Klarheit und Färbung wird das Wasser in eine ca. 70 Centimeter lange und ca. 20 Millimeter weite, unten platt zugeschmolzene Röhre von farblosem Glase eingegossen. Die Röhre stellt man zweckmässig auf weisses Papier und sieht nun von oben hinab durch die hohe Wasserschicht. Jede, selbst geringe Färbung oder Trübung macht sich so dem Auge bemerkbar.

Zweckmässig stellt man zur Vergleichung eine mit destillirtem Wasser gefüllte Röhre daneben.

Geruch. Der Geruch eines Wassers tritt nach gelindem Erwärmen am schärfsten hervor.

Bei der Prüfung erwärmt man eine nicht zu geringe Menge (etwa 200 CC.) in einer weithalsigen Flasche auf 40 bis 50° C. Riecht ein Wasser nach Schwefelwasserstoff und will man ermitteln, ob dasselbe gleichzeitig einen fauligen Geruch besitzt, so setzt man eine Kupfervitriollösung (Kupfersulfat) hinzu, wodurch der Geruch nach Schwefelwasserstoff beseitigt wird.

Manche Verunreinigungen lassen sich durch den Geruch sicher nachweisen, während ihre Gegenwart durch chemische Mittel nicht zu constatiren ist. Spuren von Leuchtgas z. B. finden sich zuweilen

in dem Wasser von Brunnen, die in der Nähe nicht gehörig gedichteter Gasröhren oder in einem durch theerartige Stoffe verunreinigten Boden liegen, und sind auf andere Weise nicht aufzufinden.

Geschmack. Den Geschmack ermittelt man bei sehr kaltem Wasser nach dem Erwärmen desselben auf 15 bis 20° C.; ein an Kohlensäure armes Wasser schmeckt stets fade.

Reaction. Die Reaction eines Wassers ergiebt sich bei der Prüfung desselben mittelst sehr empfindlichen Lackmus- oder Curcumapapiers. Verdampft man eine grössere Quantität eines Wassers auf ein geringeres Volum und prüft die rückständige, event. filtrirte Flüssigkeit von Neuem, so zeigt sich zuweilen eine alkalische Reaction, welche vorher nicht vorhanden war; die Ursache dieser Erscheinung ist in der Bildung von Alkalicarbonaten aus den ursprünglich gelösten Bicarbonaten zu suchen.

Kohlensäure. Zum Nachweis der Kohlensäure wird zu dem am besten in einem Stöpsel- oder einem anderen mit einem Kork verschliessbaren Glase befindlichen, frisch geschöpften Wasser klares Kalkwasser im Ueberschuss gesetzt. Von beiden Flüssigkeiten wendet man solche Mengen an, dass das betreffende Gefäss davon möglichst aufgefüllt wird, dass also beim Verkorken nur wenige Blasen Luft darin zurückbleiben. Entsteht sogleich, oder durch Schütteln nach einigen Minuten, eine deutliche Trübung, welche sich nach Verlauf von 1 bis 2 Stunden als krystallinischer, in Salzsäure unter Aufbrausen löslicher Niederschlag absetzt, so ist Kohlensäure vorhanden. Die Trübung resp. der Niederschlag besteht aus Calciumcarbonat.

Schwefelsäure. Etwa 20 CC. Wasser säuert man mit einigen Tropfen Salzsäure an und versetzt die saure Flüssigkeit mit einer Lösung von Chlorbarium. Eine Trübung oder ein Niederschlag zeigt Schwefelsäure an, welche meist als Calciumsulfat, seltener als Alkalisulfat in dem Wasser vorkommt.

Der entstandene Niederschlag ist Bariumsulfat und in Säuren vollständig unlöslich.

Chlorwasserstoffsäure. Eine Probe von 10 bis 20 CC. Wasser wird mit etwas reiner Salpetersäure und einer Lösung von Silbernitrat (salpeters. Silber) versetzt; entsteht dadurch ein weisser, käsiger Niederschlag, oder eine Trübung, so sind Chlormetalle zugegen.

Der Niederschlag besteht aus Chlorsilber und ist nach dem Auswaschen leicht löslich in Ammoniak.

Salpetrige Säure. Zum Nachweis der salpetrigen Säure versetzt man etwa 100 CC. Wasser mit einigen Tropfen concentrirter, reiner Schwefelsäure und fügt Jodzink-Stärkelösung hinzu; Blaufärbung zeigt salpetrige Säure an.

Die Bläuung wird durch die Einwirkung von freiem Jod auf die gleichzeitig gelöste Stärke veranlasst, das Jod aber ist durch salpetrige Säure aus dem Jodzink in Freiheit gesetzt worden.

Salpetersäure. Der qualitative Nachweis der Salpetersäure ist bei gleichzeitiger Anwesenheit der salpetrigen Säure mit Bestimmtheit nicht zu führen; bei Abwesenheit gelingt dieses nach einer der folgenden Methoden:

a. Man säuert 100 CC. Wasser mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure an, bringt ein Stückchen reines Zink in die saure Flüssigkeit und fügt Jodzink-Stärkelösung hinzu. Entsteht dadurch sofort oder nach Verlauf einiger Minuten eine Bläuung, so ist Salpetersäure nachgewiesen.

Die Salpetersäure wird durch nascirenden Wasserstoff (aus Zink und Schwefelsäure entwickelt) zu salpetriger Säure reducirt, und diese giebt die oben angeführte Reaction.

b. Man versetzt circa 20 CC. Wasser schnell mit der doppelten Menge reiner concentrirter Schwefelsäure und fügt aus einer Pipette sofort sehr verdünnte Indigolösung hinzu. Werden von letzterer mehr als wenige Tropfen entfärbt, gebraucht man also zur Blaufärbung der heissen schwefelsäurehaltigen Flüssigkeit ein oder mehrere Cubikcentimeter, so ist Salpetersäure zugegen.

Es ist gerathen, diesen Versuch durch gleiche Behandlung von 20 CC. salpetersäurefreien Wassers zu controliren.

Salpetersäure oxydirt und entfärbt in Folge dessen Indigolösung sofort bei höherer Temperatur (110 bis 120° C.); die erforderliche Temperaturerhöhung wird durch Vermischen des Wassers mit der concentrirten Schwefelsäure hervorgebracht. Hierauf gründet sich die vorstehende Reaction.

Schwefelwasserstoff. Schwefelwasserstoff kommt zuweilen gebunden in Abflusswässern von Fabriken vor, in denen Sulfate durch in Zersetzung begriffene organische Substanzen zu Sulfiden reducirt sind, auch kann derselbe ausnahmsweise durch Zersetzung schwefelhaltiger organischer Substanzen in ein Wasser gelangt sein.

Im letzteren Falle ist er meist frei, das ist als Gas in Lösung vorhanden und dann durch den Geruch erkennbar.

Zum chemischen Nachweis versetzt man etwa 300 CC. Wasser in einem verschliessbaren Glase mit 2 CC. Natriumcarbonat und 1 CC. Natriumhydratlösung und lässt den dadurch entstehenden Niederschlag sich absetzen. Nach Verlauf von 1 bis 2 Stunden überträgt man die klare Flüssigkeit in eine enge Glasröhre, wie dieselbe zur Prüfung auf Färbung und Trübung der natürlichen Wasser gebraucht wird. Entsteht durch Hinzufügen von etwa 3 CC. einer alkalischen Bleilösung eine Bräunung oder schwarze Fällung, so ist die Gegenwart von Schwefelwasserstoff nachgewiesen.

Die Fällung ist Bleisulfid.

Calcium (Kalk). Etwa 50 CC. Wasser werden mit Salzsäure angesäuert, darauf wird Ammoniakflüssigkeit im Ueberschuss und schliesslich eine Lösung von Ammoniumoxalat (oxalsaures Ammoniak) hinzugesetzt. Eine weisse Fällung zeigt Calcium an.

Der Niederschlag besteht aus Calciumoxalat, ist löslich in Salzsäure und unlöslich in Essigsäure.

War die Reaction auf Schwefelsäure nur schwach, die auf Calcium stärker, so ist das letztere theils als Calciumsulfat (Gyps), theils als Calciumbicarbonat gelöst. Letztere Verbindung giebt sich durch die beim Kochen des Wassers entstehende Trübung zu erkennen.

Magnesium (Magnesia). Der Nachweis des Magnesiums wird in derselben Flüssigkeit geführt, in welcher vorher auf Calcium geprüft worden ist.

Nachdem sich der Kalkniederschlag abgesetzt hat, was durch Erwärmen beschleunigt werden kann, decantirt oder filtrirt man die klare Flüssigkeit, in welcher durch Hinzufügen von Ammoniumoxalat eine erneute Trübung nicht entstehen darf. Darauf, eventuell nach dem Erkalten, setzt man eine Lösung von Natriumphosphat (phosphorsaures Natrium) und noch etwas Ammoniakflüssigkeit hinzu; ein weisser krystallinischer Niederschlag, der beim tüchtigen Rühren mit einem Glasstabe schneller entsteht und sich leicht absetzt, zeigt Magnesium an.

Die Fällung besteht aus Ammonium-Magnesiumphosphat.

Ammoniak. Ammoniak findet sich häufig, wenn auch in sehr geringer Menge in den natürlichen Wassern. Sobald der Ammoniakgehalt eines Wassers bedeutend steigt, ist dasselbe nur mit äusserster Vorsicht als Trinkwasser zu verwenden. In einem

solchen Falle ist das Ammoniak fast immer als Product der Fäulniss organischer Substanzen in das Wasser gelangt, seine Anwesenheit deutet daher auf das gleichzeitige Vorhandensein organischer, möglicherweise schädlicher Substanzen.

Der chemische Nachweis selbst sehr geringer Mengen von Ammoniak lässt sich leicht in folgender Weise führen:

Man versetzt 100 bis 150 CC. Wasser in einer reinen und verschliessbaren Flasche mit etwa $^1/_2$ CC. Natriumhydrat- und 1 CC. Natriumcarbonatlösung. Nachdem der dadurch hervorgerufene Niederschlag sich abgesetzt hat, überträgt man die klare Flüssigkeit in einen engen Cylinder von farblosem Glase, in welchem sie mindestens eine 15 Cm. hohe Schicht einnehmen muss. Man setzt noch 1 CC. Nessler'sche Lösung hinzu und beobachtet nach dem Umschütteln die Farbe der Flüssigkeitsschicht, indem man von oben schräg durch dieselbe auf ein untergelegtes Stück weisses Papier sieht. Ist die Farbe gelbroth bis roth, oder entsteht gar ein rother Niederschlag, so darf man mit Bestimmtheit auf die Anwesenheit von Ammoniak schliessen.

Auch diese Färbung vergleicht man zweckmässig mit der einer gleich hohen Schicht ammoniakfreien, destillirten Wassers, welches zuvor mit den gleichen Quantitäten derselben Reagentien versetzt worden ist.

Ein brauchbares Trinkwasser darf nur eine schwache Färbung zeigen.

Alkalien. Eine qualitative Prüfung auf Alkalien ist in den meisten Fällen unnöthig.

Je schwächer die Reactionen auf Schwefelsäure, Salpetersäure, Chlorwasserstoffsäure, Kalk, Magnesia und Ammoniak sind, bei sonst guten Eigenschaften des Wassers, um so brauchbarer ist dasselbe.

Eisen. Die Menge des Eisens in den natürlichen Wassern ist meist sehr gering.

Zum qualitativen Nachweis desselben erhitzt man eine grössere Probe (etwa 500 CC. Wasser) 20 Minuten zum Sieden und sammelt den entstandenen Niederschlag, in welchem alles Eisen als Oxydhydrat enthalten ist, auf einem eisenfreien Filter. Häufig setzen sich bei längerem Kochen Theile des Niederschlags so fest an den Wandungen der Kochflasche ab, dass sie davon durch blosses Ausspülen nicht zu entfernen sind. Man löst daher die anhaftenden Krusten direct in der Kochflasche in eisenfreier Salzsäure und verwendet dieselbe Säure zum Auflösen des auf dem Filter befindlichen Nieder-

schlags. Die so erhaltene Lösung wird mit Rhodankalium oder gelbem Blutlaugensalz versetzt; eine rothe Färbung im ersten Falle und eine blaue Fällung im zweiten zeigen Eisen an.

Die rothe Färbung rührt von gebildetem Ferrirhodanid her, der blaue Niederschlag ist Berliner Blau.

Dieser Weg führt dann nicht zum Ziele, wenn, wie dies ausnahmsweise bei einigen, mit Grubenwassern in Verbindung stehenden Bächen der Fall ist, das Wasser sauer reagirt. Derartige Wasser enthalten das Eisen als Ferrosulfat (Eisenvitriol), zuweilen in bedeutender Menge. Sie setzen meist einen rothen Schlamm ab und haben einen deutlichen Eisengeschmack.

Man versetzt hierbei zum chemischen Nachweis des Eisens das etwa zur Hälfte eingedampfte Wasser direct mit Salzsäure, einigen Körnchen Kaliumchlorat (chlors. Kalium) und gelbem Blutlaugensalz. Ein blauer Niederschlag ist wie oben der Beweis von vorhandenem Eisen.

Ein Gehalt des Wassers an Eisen macht zuweilen die Verwendung desselben zu Zwecken der Färberei unmöglich.

Phosphorsäure. Der Niederschlag, welcher beim Kochen des Wassers entsteht, enthält auch die etwa vorhandenen Phosphorsäureverbindungen.

Zur Auffindung der Phosphorsäure wird die Lösung des Niederschlags in Salzsäure zur Trockne verdampft und der Rückstand kurze Zeit wenig über 100° C. erhitzt. Es lässt sich dies mit Hülfe einer Spirituslampe oder eines Bunsen'schen Gasbrenners, welche man unter den betreffenden Schälchen hin und her bewegt, leicht bewerkstelligen. Der Rückstand wird mit Salzsäure und Wasser behandelt, die Lösung filtrirt und das Filtrat in eine schwach erwärmte, klare Lösung von Ammoniummolybdat in Salpetersäure eingetragen. Eine gelbe Färbung oder ein nach einigen Minuten entstehender gelber Niederschlag zeigen Phosphorsäure an.

Der Niederschlag ist Ammoniumphosphomolybdat (phosphormolybdänsaures Ammoniak).

Phosphorsäureverbindungen finden sich zuweilen in grösserer Menge in aus moorigen Wiesen herstammendem Wasser.

Organische Substanzen. Zur Erkennung der organischen Substanzen dampft man etwa 200 CC. Wasser, am besten auf einem Wasserbade in einer Platinschale zur Trockne. Färbt sich der Rückstand bei gelindem Glühen bräunlich bis schwarz, so sind organische Substanzen, im letzteren Falle sogar grössere Mengen zugegen. Sind diese stickstoffhaltig, so tritt zugleich der Geruch nach verbrennenden Haaren auf.

Der Rückstand eines guten Wassers zeigt nur schwache Bräunung.

Kieselsäure. Etwa vorhandene Kieselsäure ist leicht in demselben Verdampfungsrückstande aufzufinden, welcher zur Prüfung auf organische Substanzen gedient hat.

Wird der trockne Rückstand anhaltend gelinde geglüht, bis derselbe wieder weiss geworden, alle Kohle der organischen Substanz also verbrannt ist, dann mit einigen Tropfen Salzsäure befeuchtet, zur Trockne verdampft und nun mit Salzsäure und etwas Wasser erwärmt, so bleibt die Kieselsäure ungelöst. Sie ist, gehörig ausgewaschen, löslich in einer erwärmten Lösung von Natriumcarbonat (kohlensaurem Natrium).

Kieselsäure ist selten in grösserer Menge vorhanden und deshalb von keiner Bedeutung für die Verwendung des Wassers.

Aluminium (Thonerde), Eisen und Mangan. Die von der Kieselsäure abfiltrirte Flüssigkeit kann zweckmässig zur Prüfung auf Mangan und Aluminium (Thonerde) verwandt werden; auch wird dabei zugleich etwa vorhandenes Eisen aufgefunden und ist so ebenfalls nachzuweisen.

Man bringt in die noch saure Flüssigkeit einige Körnchen Kaliumchlorat und kocht, bis der anfänglich auftretende Geruch nach Chlor vollständig verschwunden ist. Darauf versetzt man mit einer nicht zu geringen Quantität Ammoniumchloridlösung und erhitzt von Neuem zum Sieden. Während des Kochens fügt man Ammoniak in solcher Menge hinzu, dass die siedende Flüssigkeit deutlich danach riecht, vermeidet jedoch einen grossen Ueberschuss dieses Reagens; sind Eisen und Aluminium vorhanden, so werden sie als Oxydhydrate (Ferrihydrat und Thonerdehydrat) gefällt, das Mangan dagegen bleibt gelöst.

Wenn der Geruch nach Ammoniak nicht mehr bemerkbar ist, trennt man den Niederschlag von der Flüssigkeit durch Filtriren.

Mangan. Bringt Ammoniumsulfid in dem Filtrate eine fleischfarbige Fällung hervor, welche getrocknet und auf Platinblech mit Salpeter geschmolzen eine grüne Schmelze giebt, so ist die Anwesenheit von Mangan erwiesen.

Der Niederschlag ist Mangansulfid, die grüne Schmelze rührt von gebildetem Kaliummanganat (mangansaurem Kalium) her, welches durch Oxydation des Mangansulfids mittelst Salpeters entstanden ist.

Aluminium (*Thonerde*). Löst man den durch Ammoniak nen Niederschlag in wenig Salzsäure und übersättigt mit

reiner Natronlauge (thonerdefrei), so wird das Eisen als Ferrihydrat gefällt, während das Aluminium in die alkalische Lösung übergeht. Versetzt man diese nach dem Filtriren mit Ammoniumchloridlösung im Ueberschuss, so scheidet sich bei Anwesenheit von Aluminium ein weisser, voluminöser Niederschlag von Thonerdehydrat ab. Die Ausscheidung wird durch Erhitzen befördert.

Eisen. Will man die Anwesenheit von Eisen durch einen weiteren Versuch constatiren, so löst man das durch Natronlauge gefällte Oxydhydrat in Salzsäure und setzt zu dieser Lösung gelbes Blutlaugensalz. Bildung von Berliner Blau zeigt Eisen an.

Blei. In Wasser, welches durch bleierne Leitungsröhren geflossen ist, kann unter gewissen Verhältnissen eine Spur Blei enthalten sein.

Zum Nachweis desselben versetzt man ca. 200 CC. in einer engen Glasröhre mit Essigsäure und starkem Schwefelwasserstoffwasser; eine schwarze Fällung oder Trübung gestattet, auf die Gegenwart von Blei zu schliessen.

Man lässt den Niederschlag sich absetzen, trennt ihn von der Flüssigkeit durch Decantiren oder Filtriren und erwärmt ihn mit mässig concentrirter Salpetersäure. Die dadurch, eventuell unter Schwefelabscheidung erhaltene Lösung wird nach dem Verdünnen mit Wasser mit Schwefelsäure versetzt. Entsteht dadurch ein weisser Niederschlag, welcher, mit Schwefelwasserstoff in Berührung gebracht, eine schwarze Farbe annimmt, so ist die Anwesenheit von Blei bewiesen.

Der weisse Niederschlag besteht aus Bleisulfat, welches durch Schwefelwasserstoff in schwarzes Bleisulfid zurück verwandelt wird.

IV.

Quantitative Prüfung des Wassers.

Diese beschränkt sich bei einem Wasser, welches in Fabriken oder Gewerben benutzt werden soll, auf die Bestimmung der festen Rückstände, der Gesammthärte und der bleibenden Härte, des Kalks (der Magnesia), der Schwefelsäure, der Chlorwasserstoffsäure und eventuell der Salpetersäure. Häufig genügen die Bestimmungen der Gesammthärte der bleibenden Härte und der Chlorwasserstoffsäure, um über die Brauchbarkeit eines Wassers entscheiden zu können.

Eine quantitative Bestimmung der organischen Substanzen ist bei Wasser, welches ausschliesslich technischen Zwecken dient, gewöhnlich überflüssig, die qualitative Prüfung genügt in den meisten Fällen.

Bei der Untersuchung eines Trinkwassers sind ausser den eben genannten die quantitativen Bestimmungen der Salpetersäure, der salpetrigen Säure, der freien und halb gebundenen Kohlensäure, des Ammoniaks und der organischen Substanzen von grösster Wichtigkeit.

Es kann unter Umständen die vollständige Analyse eines Wassers oder die quantitative Bestimmung eines der im Vorstehenden nicht erwähnten, dennoch gewöhnlich vorkommenden Bestandtheile, Alkalien, Eisen, Mangan, Kieselsäure, Schwefelwasserstoff etc. erwünscht sein. Daher sollen bei der Besprechung der quantitativen Methoden alle die Körper berücksichtigt werden, von denen auch im qualitativen Theile die Rede gewesen ist. Die häufig vorkommenden Bestimmungen sind hierbei vorangestellt.

I. Die Bestimmung der festen Rückstände.

Dieselbe geschieht durch vorsichtiges Eindampfen von 300 bis 500 CC. oder Grm. Wasser in einer Platin-, Silber- oder Porzellanschale, welche man vorher rein und trocken gewogen hat. Die in einem Becherglase befindliche, abgemessene oder abgewogene Wassermenge bringt man nach und nach in das Abdampfgefäss. Man bestreicht dabei die Aussenwand des Becherglases an der Seite, wo man ausgiesst, mit etwas Fett und lässt das Wasser an einem Glas-

stabe hinablaufen. Die anfänglich etwa zur Hälfte gefüllte Abdampfschale wird über einer Gas- oder Spiritusflamme in solcher Höhe aufgestellt, dass das Wasser nie zum Kochen kommen kann. Sehr zweckmässig ist es, zwischen Flamme und Schale ein oder besser zwei Drahtnetze anzubringen. Die Hitze wird dadurch mehr vertheilt, die Schale gleichsam in einem heissen Luftbade erhitzt; sie kann der Flamme unter diesen Umständen um ein Bedeutendes genähert werden, ohne dass Sieden eintritt.

Es ist nothwendig, die Verdampfung an einem staubfreien Orte vorzunehmen; auch kann man über der Schale vermittelst eines Stativs einen umgekehrten Trichter befestigen, dessen grösster Durchmesser den der Schale etwas übertrifft und dessen unterer Rand sich circa 3 Cm. über dem oberen der Schale befindet. Etwa im Innern des Trichters verdichtetes Wasser läuft dann ab, ohne in die Schale zurückzutropfen, die Schnelligkeit des Verdampfens wird dadurch nicht wesentlich beeinträchtigt.

Beim ersten Erhitzen treten gewöhnlich grosse Gasblasen auf, von bis dahin gelösten Gasen (Kohlensäure, Sauerstoff und Stickstoff) herrührend. Die nur halbe Füllung im Beginn des Verdampfens geschieht, um jedem Verlust beim Platzen dieser Blasen vorzubeugen. Hat die Entwicklung derselben nachgelassen, ist das Wasser also heiss geworden, so kann man die Schale fast vollständig auffüllen und fährt, indem man von Zeit zu Zeit das verdampfte Wasser aus dem Becherglase ersetzt, mit dem Erhitzen fort, bis die ganze, für den Versuch verwandte Wassermenge bis auf einen geringen Rest in der Schale verflüchtigt ist. Das Becherglas wird schliesslich mit etwas destillirtem Wasser nachgespült.

Den letzten Rest des Wassers verjagt man am besten auf einem Wasserbade; hat man dieses nicht zur Hand, muss man sich also mit directem Feuer behelfen, so mässigt man gegen Ende der Operation die Flamme oder entfernt die Schale etwas mehr von derselben, da beim letzten Eintrocknen durch eine zu stark gesteigerte Temperatur an einzelnen Stellen der Schale ein Abspringen des trocknen Rückstandes und dadurch ein Verlust stattfinden kann.

Der bleibende Rückstand wird schliesslich, nachdem man die häufig schwach berusste Aussenseite der Schale mit einem feuchten Tuche gereinigt hat, in einem Luftbade bei 150 bis 180° C. getrocknet und, nach dem Erkalten in einem Exsiccator, gewogen.

Man setzt das Trocknen so lange fort, bis das Gewicht constant bleibt.

Hatte man eine Platin- oder Silberschale benutzt, so kann, wenn die mineralischen Bestandtheile des Wassers vorwiegend aus Erdalkalicarbonaten neben nur geringen Mengen von Alkalichloriden

bestehen, durch Glühen etc. des Rückstandes annähernd die Menge der organischen Substanzen bestimmt werden.

Hierzu wird die Schale mit dem gewogenen trocknen Rückstande so lange gelinde geglüht, bis der durch Verkohlung der organischen Substanz anfangs bräunlich bis schwarz werdende Rückstand wieder eine weisse Farbe angenommen hat. Nach dem Erkalten befeuchtet man den Inhalt der Schale mit einer Lösung von Ammoniumcarbonat, um den durch Glühen aus dem Calciumcarbonat entstandenen Aetzkalk in erstere Verbindung zurück zu verwandeln, verdampft auf dem Wasserbade zur Trockne, erhitzt von Neuem bei 180° und wägt wie oben.

Die Differenz zwischen den Gewichten des geglühten und ungeglühten Rückstandes kann als organische Substanz in Rechnung gebracht werden; doch ist das Resultat, wie schon früher bemerkt, nur ein annäherndes und wird sehr ungenau, sobald grössere Mengen von Nitraten, Sulfaten oder Chloriden zugegen sind. Es treten dann secundäre Zersetzungen ein, und dadurch entsteht ein Gewichtsverlust, welcher nicht mehr ausschliesslich auf Kosten der organischen Substanz gesetzt werden darf.

Beispiele.

1) 300 CC. Wasser aus dem Brunnen des chemischen Universitäts-Laboratoriums zu Berlin (Nr. I.) gaben 0,543 Grm. fester Rückstände, welche durch Glühen 0,060 Grm. verloren.

2) 500 CC. Berliner Leitungswasser (Nr. II.) gaben 0,1036 Gr. fester Rückstände, welche durch Glühen 0,026 Grm. an Gewicht verloren.

3) 500 CC. aus einem Brunnen der königl. Porzellan-Manufactur (Thiergarten, Berlin) (Nr. III.) gaben 0,3824 Grm. fester Rückstände, deren Glühverlust 0,057 betrug.

4) 500 CC. Wasser aus einem Brunnen derselben Fabrik, welches als Kesselspeisewasser benutzt wird, gaben 0,182 Grm. fester Rückstände, welches Gewicht durch Glühen um 0,036 Grm. vermindert wurde.

100 000 Theile Wasser enthalten danach:

	Feste Rückstände.	Organische Substanzen a. d. Glühverlust berechnet.
Nr. I.	181,00 Theile	20,00 Theile
„ II.	20,72 „	5,20 „
„ III.	76,52 „	11,30 „
„ IV.	36,40 „	7,20 „

II. Härtebestimmungen.

Allgemeines.

Die Härte der natürlich vorkommenden Wasser ist, wie Seite 5 angeführt, entweder durch Calciumsalze oder durch Calcium- und Magnesiumsalze bedingt; ein durchaus geeigneter Anhaltspunkt für die Beurtheilung der Härte eines Wassers lässt sich daher durch Ermittlung seines Kalk- und Magnesiagehaltes nach den später beschriebenen Methoden gewinnen.

Die Ausführung dieser Bestimmungen, so leicht sie ist, erfordert doch einige Zeit; ein Verfahren, welches die Gesammtmenge beider Substanzen schnell und in einer Operation festzustellen erlaubt, existirt bis jetzt nicht; es war daher ein glücklicher Gedanke von Clark, die zersetzende Einwirkung, welche die neutralen Salze sowohl des Calciums als auch des Magnesiums (ebenso die Salze des Bariums und Strontiums) auf Seifelösung ausüben, für die Härtebestimmung des Wassers zu verwerthen.

Da äquivalente Mengen der neutralen Erdalkalimetall- und Magnesiumsalze genau gleiche Quantitäten derselben Seifelösung zersetzen, so ist in der Einwirkung einer bestimmten Menge eines dieser Salze auf titrirte Seifelösung ein geeigneter Ausdruck gewonnen, welcher den Härtebestimmungen als Maassstab zu Grunde gelegt werden darf.

Die sich auf dies Verhalten gründenden Methoden, deren es mehrere giebt, können daher nicht zur Feststellung der in irgend einem Wasser enthaltenen absoluten Gewichtsmengen von Kalk und Magnesia dienen; sondern man erhält dadurch als Resultat die Summe der die Härte des Wassers bedingenden Verbindungen in dem Aequivalente eines ihrer Oxyde oder Salze ausgedrückt.

Es ist in Deutschland Brauch, die Einheiten von Kalk (Calciumoxyd) in 100 000 Theilen Wasser Härtegrade zu nennen. Für vor-

handene Magnesiumverbindungen kommt hierbei eine äquivalente Menge Kalk in Rechnung.

Dieses Uebereinkommen ist zweckmässig, weil Magnesium gegen Calcium in den Verbindungen beider Elemente, welche sich in den natürlichen Wassern finden, fast immer bedeutend zurücktritt und weil man die Gruppe Kalk gemeinsam in den verschiedenen, hier in Betracht kommenden Calciumsalzen: Carbonaten, Sulfaten und Nitraten, mit alleiniger Ausnahme des Calciumchlorides annehmen kann.

Finden wir also z. B., dass ein Wasser 20 Härtegrade zeigt, so sagen wir uns, dass es in 100000 Theilen 20 Theile Kalk (vielleicht auch, wenigstens theilweise, äquivalente Mengen von Magnesia) an Kohlensäure, Schwefelsäure, Salpetersäure oder Chlorwasserstoffsäure gebunden enthalte.

In Frankreich versteht man unter Härtegraden Einheiten Calciumcarbonat in 100000 Theilen Wasser. Diese französischen Härtegrade kommen bei einem der im Folgenden beschriebenen Verfahren in Anwendung; man kann dieselben durch Multiplication mit 0,56 leicht auf deutsche Härtegrade reduciren.

Durch Kochen wird die grösste Menge der Bicarbonate des Calciums und Magnesiums als Carbonate gefällt, es bleiben dagegen deren Sulfate, Nitrate und Chloride gelöst.

Man nennt die Härte, welche ungekochtes Wasser zeigt, seine Gesammthärte, die Härte des gekochten, durch Zusatz von destillirtem Wasser auf das ursprüngliche Volum gebrachten Wassers die bleibende oder permanente Härte, den Unterschied zwischen beiden die temporäre Härte. Letztere entspricht annähernd den ursprünglich gelösten Bicarbonaten des Calciums und eventuell des Magnesiums.

Alle Methoden, durch welche die Härte mit Hülfe von Seifelösung bestimmt wird, beruhen der Hauptsache nach auf demselben bereits flüchtig erwähnten Principe, nämlich der Umsetzung des fettsauren Kaliums der Seife mit den gelösten, neutralen Salzen der Erdalkalimetalle und des Magnesiums, wobei sich die letzteren in Verbindung mit Fettsäure ausscheiden und lösliche Kaliumsalze der früher mit ihnen vereinigten Säuren resultiren. Sobald die Zersetzung vollständig geworden und ein geringer Ueberschuss von Seifelösung in der Flüssigkeit vorhanden ist, entsteht durch Schütteln ein längere Zeit nicht verschwindender Schaum, das Zeichen des beendigten Versuchs.

Die Salze der Erdalkalimetalle und des Magnesiums wirken insofern verschieden auf Seifelösung ein, als dadurch neutrale Barium-

salze früher und in kürzerer Zeit als Calciumsalze, diese früher und schneller als Magnesiumsalze gefällt werden. Wenn letztere in etwas grösserer Menge zugegen sind, so bilden sich dabei leicht Krusten und Häutchen, welche die weitere und vollständige Zersetzung der noch vorhandenen Magnesiumverbindungen durch die Seife beeinträchtigen.

Dieser Uebelstand lässt sich nur durch das Arbeiten mit möglichst verdünnten Lösungen einigermaassen vermeiden.

Auch das abweichende Verhalten der Seife gegen neutrale Bariumsalze verdient Beachtung, weil man, wo immer dies angeht, an Stelle der nicht direct wägbaren Nitrate oder Chloride des Calciums die entsprechenden Bariumsalze, welche durch eine grössere Beständigkeit ausgezeichnet sind, für die Darstellung der erforderlichen Normalflüssigkeiten verwendet. In einem späteren Capitel werden wir hierauf zurückkommen.

Es haben sich im Laufe der Zeit wesentlich drei verschiedene Härtebestimmungen mittelst Seifelösung herausgebildet; es sind dies: die ältere, ursprünglich von Clark[1]) angegebene Methode, welche später mehrfach aber unwesentlich modificirt worden ist, die Methode von Boutron[2]) und Boudet und das Verfahren von Wilson[3]).

Alle drei erfordern das strenge Innehalten bestimmter Volumverhältnisse in Bezug auf das für die Untersuchung zu verwendende Wasserquantum, insofern es bei keiner dieser Methoden gleichgültig ist, ob man unter sonst unveränderten Bedingungen in 10, 50 oder 100 CC. Wasser etc. die Härte bestimmt; alle drei ermöglichen die Härtebestimmung nur innerhalb bestimmter Grenzen und machen bei einem harten Wasser die Verdünnung desselben mit destillirtem Wasser auf ein bestimmtes Volum (Normalvolum) nothwendig.

Die drei häufig angewandten Methoden, welche sich besonders durch die verschiedenen Bedingungen unterscheiden, unter denen sie ausgeführt werden, sollen nach einander erläutert werden.

---

[1]) Repertory of Patent Inventions 1841. Jahresbericht für Chemie 1850. 608.

[2]) Chem. Centralblatt 1855. 343. Hydrotimétrie par Boutron und Boudet Libr. Masson, Paris.

[3]) Annalen der Chemie und Pharmacie CXIX, 318.

1. Methode von Clark,

nach Faisst und Knauss.

Härtegrade = Theile Kalk in 100 000 Theilen Wasser.

Die Bestimmung der Gesammthärte.

Bei diesem Verfahren bedient man sich einer titrirten Seifelösung, von welcher genau 45 CC. zur Sättigung von 12 Mllgr. Kalk in 100 CC. Wasser erforderlich sind, also 12 Härtegrade anzeigen. Die Darstellung dieser Lösung ist unter „Bereitung der Reagentien und titrirten Lösungen“ angegeben.

Bei der Ausführung eines Versuches misst man 100 CC. Wasser mit einer Pipette ab und bringt sie in ein wohlgereinigtes mit eingeschliffenem Stöpsel versehenes Glas von 200 CC. Inhalt. An diesem Glase ist eine Marke befindlich, bis wohin dasselbe 100 CC. fasst. Ist die Härte des Wassers grösser als 12°, was von vornherein von jedem Brunnenwasser anzunehmen ist, so werden bei dem ersten Versuche nur 10 CC. desselben abgemessen und in dem Stöpselglase bis 100 CC., d. i. bis zur Marke mit destillirtem Wasser verdünnt. Man lässt darauf so lange von der titrirten Seifelösung aus einer Bürette hinzulaufen, bis nach kräftigem Schütteln ein dichter, zarter Schaum entsteht, welcher sich, ohne wieder zusammen zu sinken, mindestens fünf Minuten wesentlich unverändert auf der Oberfläche der Flüssigkeit hält. Anfangs lässt man die Seifelösung zwischen jedesmaligem Schütteln reichlicher auf einmal zufliessen, gegen Ende jedesmal nur etwa 0,5 bis 1 CC., zuletzt tropfenweise, bis ein geringer Ueberschuss derselben sich durch Schaumbildung zu erkennen giebt. Das Schütteln muss immer auf dieselbe Weise geschehen, und ist es am besten, von oben nach unten zu schütteln, wobei der Stöpsel und Hals des Glases mit der rechten, der Boden mit der linken Hand ergriffen wird.

Zu einem zweiten Versuche verwendet man dieselbe Menge Wasser, oder wenn zu dem verdünnten Wasser (10 : 100) nur wenig Seifelösung verbraucht worden war, entsprechend mehr, 25 oder 50 CC., so dass die jetzt im Voraus annähernd zu berechnende Menge Seifelösung 45 CC. nie übersteigt.

Die beim ersten Versuche gebrauchte Menge (resp. die berechnete) lässt man nun in der Weise zufliessen, dass man nach Zusatz von je 5 bis 6 CC. kräftig schüttelt. Nachdem man sich so dem bekannten Sättigungspunkt bis auf 1 bis 2 CC. genähert hat, wird der Versuch zu Ende geführt, indem man nach fernerem Zusatz von je einigen Tropfen schüttelt.

Sobald man im Titriren mit Seifelösung ein wenig Uebung erlangt hat, erkennt man den erforderlichen Verdünnungsgrad unschwer aus einem Vorversuch: Man versetzt ca. 20 CC. Wasser in einem Reagirglase mit etwa 6 CC. Seifelösung und beobachtet nach dem Umschütteln die dadurch hervorgerufene Fällung. Erscheint die Flüssigkeit nur opalisirend, so können direct 100 CC. des betreffenden Wassers für den Versuch angewandt werden, ist dagegen ein starker Niederschlag entstanden oder befindet sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine schaumige Haut (Anwesenheit von Magnesiumverbindungen), so ist eine bedeutende Verdünnung unumgänglich nothwendig. Zwischen diesen beiden Extremen muss die Erfahrung entscheiden.

Aus den verbrauchten CC. Seifelösung ersieht man mit Hülfe der umstehenden Tabelle den entsprechenden Härtegrad, welcher im Falle vorheriger Verdünnung mit den Verdünnungscoëfficienten multiplicirt wird. Hatte man nur 10 oder 25 CC. Wasser (zu 100 CC. verdünnt) zu einem Versuche angewandt, so ist der gefundene Härtegrad also mit 10 resp. 4 zu multipliciren.

Tabelle von Faisst und Knauss, welche die den verschiedenen Härtegraden entsprechenden Mengen Seifelösung angiebt.

Verbrauchte Seifelösung.	Härtegrad.
3,4 CC.	0,5
5,4 „	1,0
7,4 „	1,5
9,4 „	2,0
Die Differenz von 1 CC. Seifelösung = 0,25 Härtegrad.	
11,3 CC.	2,5
13,2 „	3,0
15,1 „	3,5
17,0 „	4,0
18,9 „	4,5
20,8 „	5,0
Die Differenz von 1 CC. Seifelösung = 0,26 Härtegrad.	
22,6 CC.	5,5
24,4 „	6,0
26,2 „	6,5
28,0 „	7,0
29,8 „	7,5
31,6 „	8,0
Die Differenz von 1 CC. Seifelösung = 0,277 Härtegrad.	
33,3 CC.	8,5
35,0 „	9,0
36,7 „	9,5
38,4 „	10,0
40,1 „	10,5
41,8 „	11,0
Die Differenz von 1 CC. Seifelösung = 0,294 Härtegrad.	
43,4 CC.	11,5
45,0 „	12,0
Die Differenz von 1 CC. Seifelösung = 0,31 Härtegrad.	

Ein Blick auf die Tabelle zeigt, dass der Verbrauch an Seifelösung nicht genau in demselben Verhältnisse steigt, wie die Härte zunimmt. Die Ursache dieser Erscheinung ist vielleicht in der vor-

übergehenden Bildung löslicher Doppelverbindungen zu suchen, welche im Anfang bei dem Zusammentreffen des fettsauren Kaliums und der Erdalkalisalze in sehr verdünnter Lösung entstehen. Es kann dadurch die Bindung eines Ueberschusses von Seifelösung veranlasst und letztere so der Fähigkeit, beim Schütteln Schaum zu bilden, beraubt werden. Die in einem Wasser von höheren Härtegraden durch die Zersetzung der Erdalkalisalze mittelst Seifelösung in grösserer Menge entstehenden Alkalisalze (Carbonate, Sulfate, Chloride) scheinen die Bildung derartiger Doppelverbindungen zu beeinträchtigen und schliesslich zu verhindern.

Die Thatsache, dass sehr verdünnte, neutrale Kalksalzlösungen, mit Seife versetzt, die Schaumbildung der letzteren verhindern, ohne damit sogleich einen Niederschlag zu geben, steht mit dieser Erklärungsweise im Einklang.

Der Gebrauch der Tabelle ist einfach. Finden sich die verbrauchten Cubikcentimeter Seifelösung in der Tabelle verzeichnet, so liest man die dadurch augezeigten Härtegrade direct ab. Im anderen Falle sucht man die der gefundenen (CC. Seifelösung) zunächst stehende Zahl in der Tabelle links auf und notirt den entsprechenden Härtegrad. Die Differenz zwischen der Zahl der Tabelle und der gefundenen multiplicirt man mit den zunächst darunter angegebenen Bruchtheilen eines Härtegrades, welche der Differenz von 1 CC. Seifelösung entsprechen. Darauf subtrahirt oder addirt man das so erhaltene Product von oder zu den zuerst notirten Härtegraden; je nachdem die gefundene Zahl von einer Tabellenzahl oder eine Tabellenzahl von der gefundenen abgezogen worden war.

Z. B. 1) Sind 31,6 CC. Seifelösung verbraucht worden, so ist die Härte nach der Tabelle = 8,0 Härtegraden.

2) Sind dagegen 31,0 CC. Seifelösung verbraucht worden, so ist die Härte 8,0 Härtegrade weniger 31,6 — 31,0 = 0,6 mal 0,277 gleich 0,17 Härtegraden, das ist = 7,83 Härtegraden.

Zu derselben Zahl gelangt man, wenn man zuerst die Härtegrade notirt, welche mit der zunächst niederen Zahl der Tabelle correspondiren. Man hat in diesem Falle 29,8 CC. Seifelösung gleich 7,5 Härtegraden. Die Differenz zwischen 31 und 29,8 CC. beträgt 1,2 CC., diese, mit 0,277 multiplicirt, ergeben 0,33 Härtegrade. Addirt man dies Product zu 7,5, so erhält man ebenfalls 7,83 Härtegrade.

Beispiele.

1) 20 CC. Wasser Nr. I. mit destillirtem Wasser zu 100 CC. verdünnt, gebrauchten 36,2 CC. Seifelösung = 9,35 Härtegraden: (36,7 CC. = 9,5°. Dffrz. 0,5 × 0,294 = 0,15 . 9,5 — 0,15 = 9,35°).

Die Gesammthärte des Wassers entspricht daher:

9,35 × 5 = 46,75 Härtegraden.

2) 100 CC. Wasser Nr. II. gebrauchten 25,0 CC. Seifelösung gleich 6,17 Härtegraden:

(24,4 CC. = 6,0° . Dffrz. 0,6 × 0,277 = 0,17 . 6,0 + 0,17 = 6,17°).

Die Gesammthärte beträgt also:

6,17 Härtegrade.

3) 25 CC. Wasser Nr. III., zu 100 CC. verdünnt, gebrauchten 25,4 CC. Seifelösung = 6,28 Härtegraden:

(24,4 CC. = 6,0° Dffrz. 1,0 × 0,277 = 0,28 . 6,0 + 0,28 = 6,28°).

Die Gesammthärte entspricht also:

6,28 × 4 = 25,12 Härtegraden.

4) 100 CC. Wasser Nr. IV. gebrauchten 43,6 CC. Seifelösung gleich 11,56 Härtegraden:

(43,4 CC. = 11,5°. Dffrz. 0,2 × 0,31 = 0,06 . 11,5 + 0,06 = 11,56°).

Die Gesammthärte ist also gleich:

11,56 Härtegraden.

Die Bestimmung der bleibenden oder permanenten Härte.

Zu dieser Bestimmung werden 300 oder 500 CC. Wasser in einem etwa das doppelte Volum fassenden Kolben wenigstens eine halbe Stunde lang im Sieden erhalten, wobei man das verdampfte Wasser recht oft annähernd durch destillirtes Wasser ersetzt. Nach dem Erkalten überträgt man das gekochte Wasser in eine 300-CC.- resp. 500-CC.-Flasche und spült den Kolben mit destillirtem Wasser nach. Schliesslich füllt man die Maassflasche mit letzterem Wasser bis zur Marke auf, lässt kurze Zeit absetzen und filtrirt durch ein unbefeuchtetes faltiges Filter in ein trocknes Glas.

In 100 CC. des filtrirten Wassers (resp. in 50 CC. mit destillirtem Wasser zu 100 CC. verdünnt) wird die Härte auf die oben angegebene Weise bestimmt.

Beispiele.

1) 50 CC. Wasser Nr. I., mit destillirtem Wasser zu 100 CC. verdünnt, gebrauchten 41,0 CC. Seifelösung = 10,76 Härtegraden: (41,8 CC. = 11,0° . Dffrz. 0,8 × 0,294 = 0,24 . 11,0 — 0,24 = 10,76°).

Die bleibende Härte des Wassers entspricht also:

10,76 × 2 = 21,52 Härtegraden.

2) 100 CC. Wasser Nr. II. gebrauchten 9,0 CC. Seifelösung = 1,9 Härtegraden:

(9,4 CC. = 2,0° . Dffrz. 0,4 × 0,25 = 0,1 . 2,0 — 0,1 = 1,9°).

Die bleibende Härte beträgt danach:

1,9 Härtegrade.

3) 50 CC. Wasser Nr. III., mit destillirtem Wasser zu 100 CC. verdünnt, gebrauchten 29,8 CC. Seifelösung = 7,5 Härtegraden:

(29,8 CC. = 7,5°).

Die bleibende Härte entspricht also:

7,5 × 2 = 15 Härtegraden.

4) 100 CC. Wasser Nr. IV. gebrauchten 14,1 Seifelösung. = 3,24 Härtegraden:

(15,1 CC. = 3,5° . Dffrz. 1,0 × 0,26 = 0,26 . 3,5 — 0,26 = 3,24°).

Die bleibende Härte beträgt also:

3,24 Härtegrade.

2. Methode von Boutron und Boudet.

Härtegrade = Theilen Calciumcarbonat in 100 000 Theilen Wasser.

Dieses Verfahren unterscheidet sich dadurch von dem vorhergehenden, dass dabei die Unregelmässigkeiten in der Umsetzung der Seifelösung in so weit vermieden werden, dass man sie, ohne einen grossen Fehler zu begehen, vernachlässigen kann; der Gebrauch einer Tabelle wird dadurch überflüssig gemacht.

Die Anwendung einer concentrirteren Seifelösung und eines Normalvolums von nur 40 CC. Wasser ermöglichen die Veränderung der Reaction in diesem Sinne.

Die Bestimmung der Gesammthärte.

Man misst mit einer Pipette 40 CC. des zu prüfenden Wassers ab und lässt dieselben in ein cylindrisches, mit Stöpsel versehenes Glasgefäss von etwa 60 bis 80 CC. Inhalt einfliessen; dasselbe ist für

40 CC. mit einer Marke versehen. Bei einem Wasser, dessen Härte 30 französische, also 16,8 deutsche Härtegrade übersteigt, wendet man nur 10 bis 20 CC. an, füllt mit destillirtem Wasser bis zur Marke auf und multiplicirt das erhaltene Resultat mit dem Verdünnungscoëfficienten.

Zur Aufnahme der Seifelösung, deren Bereitung an der geeigneten Stelle beschrieben worden ist, dient eine enge Tropfbürette von nebenstehend verzeichneter Form; dieselbe hat den Namen Hydrotimeter erhalten.

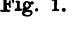
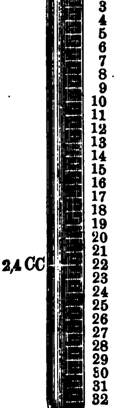


Fig. 1.



Der Raum, welchen 2,4 CC. darin einnehmen, ist in 23 gleiche Theile, sogenannte Grade, getheilt und hat man diese Graduirung bis zu 32^0 nach unten fortgesetzt. Um ein genaueres Ablesen zu ermöglichen, bringt man auch wohl eine Theilung in halbe Grade an.

Die Seifelösung ist so titrirt, dass davon genau 23 Grade genügen, um 8,8 Mllgr. Calciumcarbonat oder eine diesem äquivalente Menge eines anderen neutralen Erdalkalisalzes in 40 CC. wässeriger Lösung zu zersetzen und darin zugleich den erforderlichen Schaum hervorzurufen. Für die Schaumbildung in 40 CC. reinen destillirten Wassers ist ein Grad Seifelösung nothwendig, welcher, als an der Zersetzung nicht theilnehmend und nur für die Bezeichnung der Endreaction dienend, bei jedem Versuche in Abzug zu bringen ist. Um das Ablesen zu erleichtern, verrückt man daher den Nullpunkt der auf der Bürette verzeichneten Theilung um einen Grad nach unten, hat jedoch, wie diess selbstverständlich ist, die Seifelösung für jede Titration bis zu dem Kreisstriche über Null aufzufüllen.

Sind aber in 40 CC. Wasser 8 Mllgr. Calciumcarbonat gelöst, so enthalten 100 CC. desselben Wassers $8,8 \times 2,5 = 22$ Mllgr. dieses Salzes, d. h. 22 Grade Seifelösung zeigen 22 Mllgr. Calciumcarbonat in 100 CC. oder Grammen Wasser an. Ein Grad Seifelösung ist also, die Umsetzung als vollständig regelmässig angenommen, gleich 1 Theil Calciumcarbonat in 100 000 Theilen Wasser oder gleich 1 französischen Härtegrade.

Die Seifelösung bringt man am besten mit Hülfe einer Pipette durch die grössere Oeffnung in die Tropfbürette, welche man damit genau bis zum Kreisstriche über Null füllt.

Bei der Ausführung einer Bestimmung ergreift man die Tropfbürette mit dem Daumen und Mittelfinger der rechten Hand, den

Zeigefinger verwendet man zum Verschliessen der grösseren Oeffnung. Ein vorsichtiges Berühren der Bürette ist nothwendig, um die Ausdehnung derselben durch die Wärme der Hand zu verhüten. Durch ein geeignetes Neigen der Bürette, wobei man den Zeigefinger ein wenig von der weiteren Oeffnung entfernt, lässt man einen Theil der Seifelösung durch die enge Oeffnung in das cylindrische Stöpselglas, in welchem sich das zu prüfende Wasser befindet, einfliessen. Man erfasst darauf das Glas mit der linken Hand, den Daumen auf dem Stöpsel, und schüttelt es kräftig von oben nach unten. Anfangs setzt man die Seifelösung nach jedesmaligem Schütteln in grösserer Menge, zuletzt tropfenweise hinzu, bis der dadurch entstehende Schaum nicht mehr verschwindet und sich etwa fünf Minuten wesentlich unverändert auf der Oberfläche der Flüssigkeit hält. Darauf bringt man die Tropfbürette in genau verticale Lage, saugt einen sich etwa in der engen Oeffnung noch befindenden Tropfen vorsichtig zurück und liest die verbrauchten Grade Seifelösung ab, nachdem die Flüssigkeit vollständig herabgeflossen ist, der Stand derselben sich also innerhalb der Bürette nicht mehr ändert.

B e i s p i e l e.

1) 10 CC. Wasser Nro. I., mit destillirtem Wasser zu 40 CC. verdünnt, gebrauchten 21° Seifelösung.

Die Gesammthärte des Wassers entspricht also:

$21 \times 4 = 84{,}0$ franz. Härtegraden

oder $84{,}0 \times 0{,}56 = 47{,}0$ deutschen Härtegraden.

2) 40 CC. Wasser Nr. II. gebrauchten 12,4° Seifelösung.

Die Gesammthärte beträgt also:

12,4 franz. Härtegrade

oder $12{,}4 \times 0{,}56 = 6{,}9$ deutsche Härtegrade.

3) 10 CC. Wasser Nr. V, (aus einem Brunnen der Georgenstr. in Berlin), mit destillirtem Wasser zu 40 CC. verdünnt, gebrauchten 22,5° Seifelösung.

Die Gesammthärte entspricht also:

$22{,}5 \times 4 = 90{,}0$ franz. Härtegraden

oder $90{,}0 \times 0{,}56 = 50{,}4$ deutschen Härtegraden.

4) 20 CC. Wasser Nr. VI, (aus einem zweiten Brunnen der Georgenstrasse in Berlin), mit destillirtem Wasser zu 40 CC. verdünnt, gebrauchten 29,2° Seifelösung.

Die Gesammthärte beträgt also:

$29{,}2 \times 2 = 58{,}4$ franz. Härtegrade

oder $58{,}4 \times 0{,}56 = 32{,}7$ deutsche Härtegrade.

Die Bestimmung der bleibenden Härte.

Diese bestimmt man in dem, wie Seite 26 beschrieben, gekochten und filtrirten Wasser auf dieselbe Weise. Man verwendet entweder eine Probe von 40 CC. oder von 20 CC., mit destillirtem Wasser zu 40 CC. verdünnt.

Beispiele.

1) 20 CC. Wasser Nr. I. gebrauchten 19,6° Seifelösung.
Die bleibende Härte entspricht also:

19,6 $\times$ 2 = 39,2 französischen Härtegraden
oder 39,2 $\times$ 0,56 = 21,9 deutschen Härtegraden.

2) 40 CC. Wasser Nr. II. gebrauchten 4,2° Seifelösung.
Die bleibende Härte beträgt also:

4,2 französische Härtegrade
oder 4,2 $\times$ 0,56 = 2,35 deutsche Härtegrade.

3. Methode von Wilson.

Härtegrade = Theilen Kalk in 100 000 Theilen Wasser.

Bei diesem Verfahren wird die Regelmässigkeit bei der Umsetzung zwischen Seifelösung und Erdalkalisalzen durch Hinzufügen einer gesättigten Natriumcarbonatlösung (Sodalösung) zu dem für die Untersuchung zu verwendenden Wasser bewirkt und dadurch ebenfalls der Gebrauch einer Tabelle vermieden.

Die Bestimmung der Gesammthärte.

Die Seifelösung wird zweckmässig so titrirt, dass genau 36 CC. zur Fällung von 12 Mllgr. Kalk, welche in 100 CC. Wasser als neutrales Salz gelöst sind, genügen; 3 CC. Seifelösung entsprechen dann einem deutschen Härtegrad.

Für die Schaumbildung ist in dem mit Natriumcarbonat versetzten Wasser nur ein sehr geringer Ueberschuss von Seifelösung erforderlich, der dadurch veranlasste Fehler kommt nicht in Betracht.

Als Normalvolum wendet man 100 CC. Wasser an, zu denen man 4 CC. einer gesättigten Natriumcarbonatlösung fügt. Ist die Härte eines Wassers grösser als 12 Härtegrade, so muss vorher eine

entsprechende Verdünnung von 10, 20 oder 50 CC. mit destillirtem Wasser auf 100 CC. eintreten.

Die Ausführung einer Bestimmung geschieht sonst genau in derselben Weise, wie dies früher für die Methode von Clark beschrieben worden ist. Die verbrauchten CC. Seifelösung durch 3 dividirt, ergeben direct die entsprechenden Härtegrade.

Beispiele.

1) 100 CC. Wasser Nr. II., mit 4 CC. Sodalösung versetzt, gebrauchten 18,6 CC. Seifelösung; die Gesammthärte des Wassers entspricht also:

$$\frac{18,6}{3} = 6,2 \text{ Härtegraden.}$$

2) 20 CC. Wasser Nr. V., mit destillirtem Wasser zu 100 CC. verdünnt und mit 4 CC. Sodalösung versetzt, gebrauchten 29,6 CC. Seifelösung; die Gesammthärte beträgt also:

$$\frac{29,6 \times 5}{3} = 49,33 \text{ Härtegrade.}$$

3) 25 CC. Wasser Nr. VI., mit destillirtem Wasser zu 100 CC. verdünnt und mit 4 CC. Sodalösung versetzt, gebrauchten 23,7 CC. Seifelösung; die Gesammthärte entspricht also:

$$\frac{23,7 \times 4}{3} = 31,6 \text{ Härtegraden.}$$

Die Bestimmung der bleibenden Härte.

Dieselbe geschieht in dem, wie Seite 26 beschrieben, ausgekochten Wasser genau in der nämlichen Weise.

Beispiele.

1) 100 CC. Wasser Nr. II., mit 4 CC. Sodalösung versetzt, gebrauchten 6 CC. Seifelösung; die bleibende Härte beträgt also:

$$\frac{6}{3} = 2 \text{ Härtegrade.}$$

2) 50 CC. Wasser Nr. V., mit destillirtem Wasser zu 100 CC. verdünnt und mit 4 CC. Sodalösung versetzt, gebrauchten 27,3 CC. Seifelösung; die bleibende Härte entspricht also:

$$\frac{27,3 \times 2}{3} = 18,2 \text{ Härtegraden.}$$

3) 100 CC. Wasser Nr. VI., mit destillirtem Wasser zu 100 CC.

verdünnt und mit 4 CC. Sodalösung versetzt, gebrauchten 33,4 CC. Seifelösung; die bleibende Härte entspricht also:

$$\frac{33,4}{3} = 11,1 \text{ Härtegraden.}$$

Bemerkungen zu den drei verschiedenen Härtebestimmungen.

Die im Vorstehenden beschriebenen Härtebestimmungen sind bei im Allgemeinen grosser Genauigkeit nichtsdestoweniger mit einigen Uebelständen behaftet, welche gleichzeitig hervorgehoben werden sollen, da die drei verschiedenen Methoden dieselben mehr oder weniger vermeiden.

Die Unregelmässigkeiten bei der Umsetzung der Seife mit den die Härte des Wassers bedingenden Salzen, die ungleich energische Zersetzung des fettsauren Kaliums durch die Salze der verschiedenen Erdalkalimetalle und des Magnesiums, besonders das eigenthümliche Verhalten der Seife gegen Verbindungen des letzteren, und eine zersetzende Einwirkung, welche auch freie Kohlensäure auf Seife ausübt, gehören hierher.

Die Clark'sche Methode trägt den Unregelmässigkeiten in der Zersetzung der Seifelösung durch Aufstellung einer Tabelle, für welche die den verschiedenen Härtegraden entsprechenden Mengen Seifelösung experimentell ermittelt sind, Rechnung; der nachtheilige Einfluss von vorhandenen Magnesiumverbindungen lässt sich durch Arbeiten mit möglichst verdünntem Normalvolum einigermaassen vermeiden; die zersetzende Einwirkung der freien Kohlensäure bleibt dagegen unberücksichtigt, der dadurch hervorgerufene Fehler ist jedoch meist sehr gering.

Die beiden anderen Methoden sind Abänderungen dieses ältesten Verfahrens, wodurch wesentlich nur eine Beseitigung des ersten der oben angeführten Uebelstände angestrebt wird.

Boutron und Boudet haben die Unregelmässigkeiten bei der Zersetzung der Seifelösung wenn auch nicht vollständig beseitigt, so doch auf ein zu vernachlässigendes Minimum beschränkt; aber die Anwendung einer concentrirten Seifelösung, welche bei ihrem Verfahren nothwendig wird, kann natürlich nicht zu ebenso genauen Resultaten führen, wie man sie bei Benutzung einer verdünnten Maass-

flüssigkeit erhalten wird; denn ein geringes Zuviel, das zuweilen kaum zu vermeiden ist, wird im ersteren Falle einen grösseren Fehler als im letzteren zur Folge haben.

Die Einführung eines besonderen Messinstrumentes mit besonderer Graduirung, wodurch diesem Nachtheile einigermaassen begegnet werden soll, ist mindestens eine Unbequemlichkeit und kann die allgemeine Anwendung des Verfahrens nur erschweren.

Grössere Mengen vorhandener Magnesiumverbindungen machen auch hier eine starke Verdünnung des Normalvolums nothwendig, ein leicht gemachter Beobachtungsfehler wird in diesem Falle, wie bei jedem sehr harten Wasser, bedeutend multiplicirt; die freie Kohlensäure stört ebenso wie bei der Clark'schen Methode. Die durch dieses Verfahren erhaltenen Zahlen sind daher meist etwas zu hoch.

Anmerkung. Da die Grade des Hydrotimeters sehr nahe mit Zehntel-Cubikcentimetern zusammenfallen (1 Grad ist genau gleich 0,1043 CC.), so liegt die Frage nahe, ob man das Hydrotimeter für die Zwecke des Laboratoriums nicht besser durch eine Ausflussbürette ersetzen und die Seifelösung so titriren könne, dass 2,2 CC. zur Zersetzung von 8,8 Calciumcarbonat in 40 CC. Wasser und 0,1 CC. zur Schaumbildung in derselben Wassermenge genügen, dass also 0,1 CC. 1 französischen Härtegrade entspreche.

Die gewöhnlichen Ausflussbüretten sind für diesen Zweck zu weit und gestatten kein genügend genaues Ablesen; bedient man sich aber enger bis zu 0,05 oder 0,02 CC. getheilter Büretten, so erhält man mit Hülfe einer, wie oben angegeben, titrirten Seifelösung dieselben Resultate, wie dies folgende Beispiele zeigen:

1) 10 CC. Wasser Nr. V., mit destillirtem Wasser zu 40 CC. verdünnt, gebrauchten 2,35 CC. der obigen Seifelösung, ab für Schaumbildung 0,1 CC., gleich 2,25 CC. zur Zersetzung.

Die Gesammthärte des Wassers beträgt also:

$$22,5 \times 4 = 90 \text{ franz. Härtegrade.}$$

2) 20 CC. Wasser Nr. VI. mit destillirtem Wasser zu 40 CC. verdünnt, gebrauchten 3 CC. der obigen Seifelösung, ab für Schaumbildung 0,1 CC., gleich 2,9 CC. zur Zersetzung.

Die Gesammthärte des Wassers beträgt also:

$$29 \times 2 = 58 \text{ franz. Härtegrade.}$$

	Gesammthärte bestimmt mit Hülfe des Hydrotimeters,	der Ausflussbürette.
Wasser Nr. V.	90 franz. Härtegrade	90 franz. Härtegrade
„ „ VI.	58,4 „ „	58 „ „

Leider nimmt die freiwillige Zersetzbarkeit der Seifelösung selbst bei nur gering gesteigerter Concentration nicht unbeträchtlich zu, welches Verhalten einer Abänderung des Verfahrens von Boutron und Boudet nach der eben bezeichneten Richtung hindernd entgegentritt.

Wilson hat durch den Zusatz von Natriumcarbonatlösung eine vollständige Regelmässigkeit der Zersetzungsreaction erzielt und hebt dadurch zugleich die zersetzende Einwirkung der freien Kohlensäure auf; aber wenn Magnesiumsalze in dem zu prüfenden Wasser zugegen sind, so ist das Erkennen der Endreaction bei seiner Methode ein sehr schwieriges.

Der nach vollständiger Ausfällung der Calciumsalze trotz noch vorhandener Magnesiumverbindungen hierbei sofort erscheinende Schaum verschwindet, namentlich gegen Ende der Reaction, so langsam, dass man zweifelhaft sein kann, ob man mit dem Zusatz der Seifelösung fortfahren soll oder nicht.

Man findet daher die Härte eines Wassers, in welchem ausser Calciumsalzen verhältnissmässig grössere Mengen von Magnesiumverbindungen vorkommen, leicht zu niedrig.

Dies erhellt aus den folgenden Versuchen.

Es wurden drei Lösungen von bestimmten, weiter unten angegebenen Härtegraden bereitet; die Härte war im ersten Falle allein durch Magnesium-, in den beiden anderen Fällen durch Calcium- und Magnesiumverbindungen veranlasst. Diese Lösungen dienten zu einer vergleichenden Prüfung der drei Methoden; es ergaben sich dabei folgende Zahlen:

Lösung.	Härte, veranlasst durch Kalk.		durch Magnesia.		Gesammte künstliche Härte.	Bestimmung n. Clark.	n. Boutron u. Bondet.	n. Wilson.
Nr. I.	—	+	20,0°	=	20,0°	19,75°	21,28°	18,33°
„ II.	4,5°	+	2,0°	=	6,5°	6,45°	6,86°	5,66°
„ III.	9,0°	+	3,0°	=	12,0°	11,88°	12,45°	10,80°

Bei den Bestimmungen nach Wilson verschwand der Schaum nach längerer Zeit (15 bis 20 Minuten) allerdings nochmals, ohne durch Schütteln wieder zu erscheinen, ein neuer Zusatz von Seifelösung war dazu erforderlich; diese Verzögerung der Endreaction macht aber sichere Bestimmungen unmöglich.

Da die letzten beiden Methoden danach nur einseitige Verbesserungen sind, welche sogar neue, früher ganz oder theilweise vermiedene Uebelstände einführen, so sind sie nicht geeignet, das ältere Verfahren von Clark zu verdrängen, dieses übertrifft sie vielmehr im Allgemeinen in Bezug auf Genauigkeit und ist daher noch immer der weitgehendsten Anwendung fähig.

Die Differenzen zwischen den Resultaten der einzelnen Methoden sind unter den bei den natürlichen Wassern gewöhnlich herrschenden Bedingungen allerdings nicht bedeutend; dies zeigen z. B.

die im Folgenden nochmals zusammengestellten Zahlen, welche sich bei der Prüfung natürlicher Wasser ergeben haben.

	Gesammthärte		
	nach Clark.	nach Boutron u. Boudet.	nach Wilson.
Wasser Nr. I . . .	46,75°	47,00°	—
„ „ II . . .	6,16°	6,90°	6,20°
„ „ V . . .	49,40°	50,40°	49,33°
„ „ VI . . .	31,56°	32,70°	31,60°
	Bleibende Härte.		
Wasser Nr. I . . .	21,52°	21,90°	—
„ „ II . . .	1,90°	2,40°	2,00°

Es lässt sich nicht verkennen, dass das Verfahren von Boutron und Boudet, da dasselbe die Anwendung nur kleiner, leicht transportirbarer Apparate und geringer Flüssigkeitsmengen voraussetzt, besonders geeignet ist, die Gesammthärte eines Wassers ausserhalb des Laboratoriums an der Quelle zu bestimmen; der Anwendung der Wilson'schen Methode steht nichts entgegen, wenn man es mit nur Kalk enthaltendem Wasser zu thun hat oder wenn man die Härtebestimmung hauptsächlich als Kalkbestimmung auffasst. Aus diesen Gründen haben beide Methoden in diesem Buche ihren Platz gefunden.

III. Die Bestimmung des Kalkes.

Diese Bestimmung wird am besten nach einem von Mohr zuerst empfohlenen Verfahren ausgeführt; dasselbe beruht auf der Fällbarkeit der Calciumsalze in ammoniakalischer Lösung durch Oxalsäure und auf der Oxydirbarkeit der letzteren durch Permanganatlösung.

Man wendet eine bestimmte überschüssige Menge Oxalsäure an und misst die zur Fällung des Kalkes nicht verwandten Antheile derselben nach dem Ansäuern durch eine damit titrirte Permanganatlösung zurück.

Bei der Ausführung eines Versuches bringt man 100 CC. des zu prüfenden Wassers in eine Maassflasche, welche bis zur Marke 300 CC. fasst, fügt 25 CC. $^{1}/_{10}$ norm. Oxalsäure (bei sehr hartem Wasser 50 CC.), dann einige Tropfen Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaction hinzu und erhitzt die Flüssigkeit zum Sieden, um den entstandenen Niederschlag von Calciumoxalat compacter zu machen. Nach dem Erkalten, welches sich durch Einstellen der Flasche in kaltes Wasser beschleunigen lässt, wird diese bis zur Marke mit destillirtem Wasser aufgefüllt, der Inhalt durchgeschüttelt und durch ein trocknes faltiges Filter in ein trocknes Glas filtrirt. Bisweilen sind die ersten durch das Filter dringenden Tropfen nicht ganz klar, man lässt sie desshalb nicht sogleich in das Glas laufen oder giesst die anfangs trübe durchgehende Flüssigkeit auf das Filter zurück.

Von dem klaren Filtrat werden 200 CC. in eine grössere, weithalsige Kochflasche von 500 bis 600 CC. Inhalt gebracht, mit 10 bis 15 CC. concentrirter reiner Schwefelsäure versetzt und bis auf etwa 60° C. erwärmt. Darauf fügt man so lange eine titrirte Lösung von Kaliumpermanganat (Chamäleonlösung) aus einer Chamäleonbürette oder Blasebürette (Fig. 2 und Fig. 3 a. f. S.) hinzu, bis eine bleibende schwache Röthung entsteht.

Die durch die ersten Tropfen der Chamäleonlösung hervorgebrachte rothe Färbung verschwindet nur langsam, dann aber fast

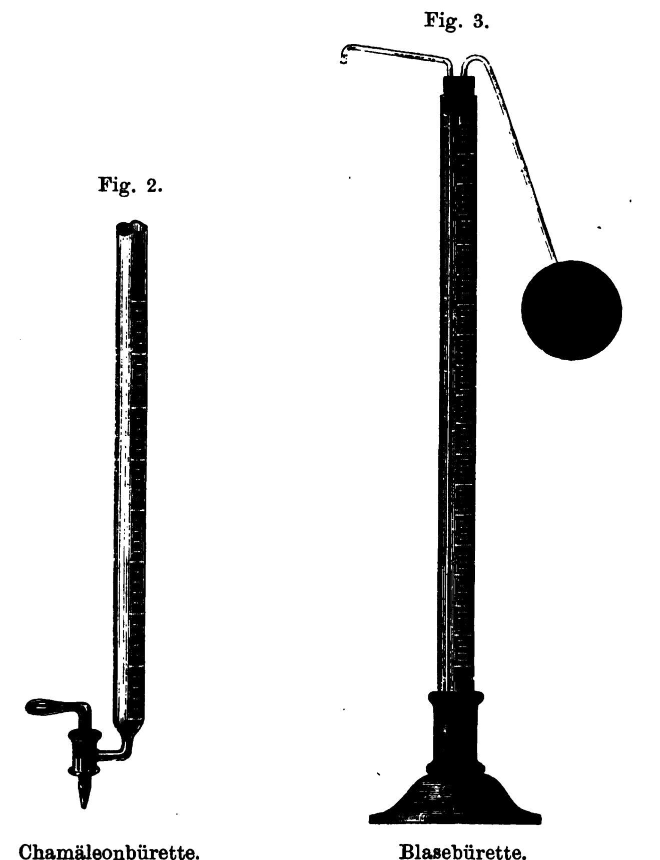


Fig. 2. Chamäleonbürette.

Fig. 3. Blasebürette.

momentan und erst gegen Ende des Versuches halten sich die durch wenige Tropfen der Maassflüssigkeit entstehenden rothen Wolken wieder länger in dem Wasser, bis schliesslich ein neuer Tropfen, selbst nach dem Umschütteln, eine dauernde schwache Röthung hervorruft.

Da von den 300 CC. Flüssigkeit nur 200 CC. für die letzte Bestimmung verwandt werden, so muss man die dabei verbrauchten CC. Maassflüssigkeit mit $1^1/_2$ multipliciren, um die zur Oxydation der gesammten, überschüssig hinzugesetzten Oxalsäure nöthige Menge Chamäleonlösung zu erfahren; man zieht von der letzteren 0,1 CC. für die stärkere Röthung ab.

Durch einen Vorversuch ist der Werth, die Concentration der Chamäleonlösung ermittelt, wie viel CC. von derselben nöthig sind, um die Oxalsäure in 25 oder 50 CC. der $^1/_{10}$ norm. Oxalsäurelösung zu oxydiren.

25 CC. der $^1/_{10}$ norm. Oxalsäurelösung genügen genau zur Ausfällung von 0,070 Gr. Kalk (Calciumoxyd) und werden zugleich durch eine bestimmte und bekannte Menge Chamäleonlösung oxydirt; die letztere entspricht daher ebenfalls 0,070 Gr. Kalk.

Um den Kalkgehalt des Wassers zu finden, zieht man die Menge Chamäleonlösung, welche durch die, von dem vorhandenen Kalk nicht gebundene Oxalsäure reducirt wurde, von der zur Oxydation von 25 CC. Oxalsäure erforderlichen Menge Chamäleonlösung ab; die in 100 000 Theilen Wasser enthaltenen Theile Kalk berechnen sich danach aus dem einfachen Ansatze:

$$G : D = 70 : x,$$

wobei G die Anzahl der zur Oxydation von 25 CC. $^1/_{10}$ norm. Oxalsäurelösung nöthigen CC. Chamäleonlösung bedeutet, D aber die Differenz zwischen dieser und derjenigen Menge Permanganatlösung bezeichnet, welche zum Oxydiren der in den 300 CC. Flüssigkeit überschüssig vorhandenen Oxalsäure verwandt wurde.

Hatte man 100 CC. Wasser statt mit 25 CC. mit 50 CC. $^1/_{10}$ norm. Oxalsäurelösung versetzt, so ist selbstverständlich statt 70 die Zahl 140 zu schreiben, ebenso die zur Oxydation nöthige Menge Chamäleonlösung (G) zu verdoppeln.

Beispiele.

27 CC. der bei den folgenden Versuchen benutzten Chamäleonlösung entsprachen 25 CC. $^1/_{10}$ norm. Oxalsäurelösung, also auch 0,070 Gr. Kalk.

1) 100 CC. Wasser Nr. I. wurden mit 25 CC. Oxalsäure versetzt, wonach man weiter, wie oben angegeben, operirte.

200 CC. des Filtrates gebrauchten 7,15 CC. Chamäleonlösung, 300 CC. also 10,73 — 0,1 = 10,63 CC.

Der Kalkgehalt des Wassers ergiebt sich nach:

$$27 : 16{,}37\ (27 - 10{,}63) = 70 : x$$
$$x = 42{,}44.$$

In 100,000 Theilen Wasser finden sich also 42,44 Theile Kalk.

2) 100 CC. Wasser Nr. II. wurden mit 25 CC. Oxalsäure versetzt u. s. w.

200 CC. des Filtrats gebrauchten 16,45 CC. Chamäleonlösung, 300 CC. also 24,68 — 0,1 = 24,58 CC.

Der Kalkgehalt ist nach:

$$27 : 2{,}42\ (27 - 24{,}58) = 70 : x$$
$$x = 6{,}27.$$

100 000 Theile Wasser enthalten also 6,27 Theile Kalk.

3) 100 CC. Wasser Nr. III. wurden mit 25 CC. Oxalsäure versetzt u. s. f.

200 CC. des Filtrats bedurften 12,1 CC. Chamäleonlösung, 300 CC. also 18,15 — 0,1 = 18,05 CC.

Der Kalkgehalt ergiebt sich durch:

$$27 : 8{,}95\ (27 - 18{,}05) = 70 : x$$
$$x = 23{,}21.$$

100 000 Theile Wasser enthalten daher 23,21 Theile Kalk.

4) 100 CC. Wasser Nr. IV. wurden mit 25 CC. Oxalsäure versetzt u. s. w.

200 CC. des Filtrates erforderten 15 CC. Chamäleonlösung, 300 CC. also 22,5 — 0,1 = 22,4.

Der Kalkgehalt berechnet sich nach:

$$27 : 4{,}6\ (27 - 22{,}4) = 70 : x$$
$$x = 11{,}92.$$

100 000 Theile Wasser enthalten also 11,92 Theile Kalk.

Um die Genauigkeit der obigen Methode zu prüfen, wurden die soeben angeführten Resultate durch die Gewichtsanalyse controlirt; die dadurch festgestellten Werthe lassen sich in folgender Weise mit den volumetrisch ermittelten vergleichen:

	Theile Kalk in 100 000 Theilen Wasser	
	volumetrisch bestimmt.	gewichtsanalytisch bestimmt.
Wasser Nr. I	42,44	43,23
„ „ II	6,27	6,38
„ „ III	23,21	22,62
„ „ IV	11,92	11,92

Diese Zahlen zeigen eine genügende Uebereinstimmung.

IV. Bestimmungen der Magnesia.

1. Differenzbestimmung.

Die Menge der in einem Wasser als Salz gelösten Magnesia lässt sich annähernd aus der Differenz zwischen der Gesammthärte und dem Resultate der Kalkbestimmung erschliessen, wenn man den sich dabei direct ergebenden Werth durch Multiplication mit $^5/_7$ auf die aequivalente Menge Magnesia reducirt. Die freie Kohlensäure wirkt, wie Seite 32 erläutert, ebenfalls zersetzend auf die Seifelösung ein; der Fehler, welchen sie veranlasst, wird hierbei vernachlässigt; derselbe ist meist sehr gering.

Beispiele.

1) Die Gesammthärte des Wassers Nr. I. beträgt 46,75 deutsche Grade, dasselbe hat einen Kalkgehalt von 42,44; die Differenz zwischen beiden Zahlen ist 4,31; 100 000 Theile des Wassers enthalten danach:

$$4{,}31 \times \frac{5}{7} = 3{,}08 \text{ Theile Magnesia.}$$

2) Die Gesammthärte des Wassers Nr. III. beträgt 25,12 deutsche Grade, dasselbe hat einen Kalkgehalt von 23,21 Theilen, die Differenz zwischen beiden Zahlen ist 1,91; 100 000 Theile Wasser enthalten danach:

$$1{,}91 \times \frac{5}{7} = 1{,}36 \text{ Theile Magnesia.}$$

Sicherer, allerdings nur mit grösserem Zeitaufwande, ist die Magnesia auf gewichtsanalytischem Wege zu bestimmen.

2. Gewichtsanalytische Methode.

500 CC., bei sehr geringem Magnesiumgehalt, 1000 CC. des zu prüfenden Wassers werden mit Salzsäure schwach angesäuert und

in einer Platin- oder Porzellanschale auf 150—200 CC. eingedampft. Darauf setzt man zu der noch heissen Flüssigkeit Ammoniumchlorid, wie auch einen sehr geringen Ueberschuss von Ammoniak und filtrirt von einem etwa entstandenen Niederschlage (Thonerde, Eisenoxyd, Kieselsäure). Nach dem Auswaschen mit wenig heissem Wasser erhitzt man das Filtrat von Neuem zum Sieden und fügt so lange eine Lösung von Ammoniumoxalat hinzu, als dadurch eine Fällung entsteht. Man lässt den Niederschlag (Calciumoxalat) sich absetzen, bringt die erkaltete Flüssigkeit zusammen mit der Fällung in ein 250 CC.-Fläschchen und füllt mit destillirtem Wasser bis zur Marke auf. Man filtrirt durch ein ungenässtes, faltiges Filter und misst mit Hülfe einer Pipette 200 CC. des klaren Filtrats ab, welche man in ein reines Becherglas fliessen lässt. Hierin werden dieselben mit 80—100 CC. starker Ammoniakflüssigkeit und einem nicht zu bedeutenden Ueberschusse von Natriumphosphatlösung versetzt. Ein sofort oder durch vorsichtiges Umrühren mit einem Glasstabe entstehender Niederschlag ist Ammonium-Magnesiumphosphat; derselbe scheidet sich erst nach längerer Zeit vollständig aus der Lösung ab, wesshalb man das Ganze wohlbedeckt und ohne Erwärmen 12 Stunden stehen lässt. Alsdann giesst man die klare Flüssigkeit durch ein an den Seiten des Trichters gut anliegendes Filter und bringt auch den Niederschlag darauf. Die letzten Theilchen desselben werden mit Hülfe einer kleinen Federfahne und einer geringen Menge des Filtrats aus dem Becherglase entfernt. Nach vollständigem Abtropfen wäscht man den Niederschlag mit einer Mischung aus drei Theilen destillirten Wassers und einem Theil Ammoniakflüssigkeit (von 0,96 specif. Gew.) behutsam aus, bis das Abfliessende, auf Platinblech geprüft, keinen Rückstand mehr hinterlässt. Nach dem Trocknen entfernt man den Niederschlag so viel wie möglich vom Filter, bringt ihn in einen Platin- oder Porzellantiegel und äschert das Filter an einer Platinspirale ein. Die letzte Operation geht wegen der Durchdringung der Papierfaser mit dem Salze nur langsam von Statten. Man glüht den Niederschlag anfangs gelinde und bei bedecktem Tiegel, später stärker, indem man zugleich den Deckel entfernt.

Ammonium-Magnesiumphosphat wird durch Glühen in Magnesiumpyrophosphat umgewandelt; war der Process gut geführt, so erscheint der geglühte und wieder erkaltete Niederschlag rein weiss; hatte man dagegen die Temperatur zu schnell gesteigert, so wird er grau und lässt sich nur sehr schwer bei Zutritt der Luft weiss brennen.

Da Platin bei dem Glühen des Ammonium-Magnesiumphosphats etwas angegriffen wird, so führt man diese Operation besser in

einem Porzellantiegel aus. Erhitzt man denselben zuletzt kurze Zeit mittelst eines kleinen Gebläses, so erhält man das Magnesiumpyrophosphat von genügend weisser Farbe.

Man lässt in einem Exsiccator erkalten und wägt.

Das Gewicht des Niederschlags multiplicirt man mit 0,3603, man erfährt dadurch die demselben entsprechende Menge Magnesia. Diese, mit $^5/_4$ mutiplicirt, giebt die in dem in Arbeit genommenen Wasser vorkommende Menge dieser Substanz. Dividirt man die so gefundenen Mllgr. Magnesia durch die Anzahl „100 CC. Wasser", welche zum Versuch verwandt worden sind, so erhält man die in 100 000 Theilen Wasser vorhandenen Theile Magnesia.

Beispiele.

1) 500 CC. Wasser Nr. I., in obiger Weise behandelt, gaben:

0,0385 Grm. Magnesiumpyrophosphat $\times$ 0,3603 = 0,01387 Grm. $\times \frac{5}{4}$ = 17,33 Mllgr. Magnesia : 5 = 3,46 Theile Magnesia in 100 000 Theilen Wasser.

2) 1000 CC. Wasser Nr. III., in obiger Weise behandelt, gaben:

0,0335 Grm. Magnesiumpyrophosphat $\times$ 0,3603 = 0,01207 Grm. $\times \frac{5}{4}$ = 15,08 Mllgr. Magnesia : 10 = 1,51 Theile Magnesia in 100 000 Theilen Wasser.

Nach den verschiedenen Methoden wurden gefunden:

Theile Magnesia in 100 000 Theilen Wasser

	D. Differenzbest.	d. gew.-analyt. Best.
Wasser Nr. I.	3,08	3,46.
„ „ III.	1,36	1,51.

V. Bestimmungen der Schwefelsäure.

Der Schwefelsäuregehalt eines natürlichen Wassers ist sicher und durchaus nicht schwierig auf gewichtsanalytischem Wege, durch Fällen der Schwefelsäure mittelst Bariumchlorids und Wägen des ausgefällten Bariumsulfats zu ermitteln. Der gebildete Niederschlag muss sich vollständig absetzen, bevor er filtrirt werden kann; hierdurch, wie auch durch die Wägungen entsteht ein geringer Zeitverlust; um diesen zu vermeiden, sind von Wildenstein[1]) und von Boutron und Boudet[2]) zwei volumetrische Methoden zur Bestimmung der Schwefelsäure in Vorschlag gebracht worden.

Die verschiedenen Verfahren werden zweckmässig in folgender Weise bei Wasseruntersuchungen angewandt:

1. Gewichtsanalytische Methode.

300 CC. des zu prüfenden Wassers werden mit Salzsäure schwach angesäuert und in einem Becherglase vorsichtig znm Sieden erhitzt. Darauf fügt man unter Umrühren zuerst wenig von einer heissen, stark verdünnten Bariumchloridlösung und später, nach Verlauf von 10—15 Minuten, noch so viel von einer etwas concentrirteren, kalten Lösung desselben Reagens hinzu, dass die Fällung jedenfalls eine vollständige wird, jedoch nur ein geringer Ueberschuss des Fällungsmittels in der Flüssigkeit vorhanden ist. Man lässt den Niederschlag sich absetzen, giesst nach 1—2 Stunden die klare Flüssigkeit durch ein Filter, kocht den am Boden des Becherglases zurückbleibenden Niederschlag drei oder vier Male mit destillirtem Wasser aus, bringt ihn endlich auch auf das Filter (die letzten Theilchen mit Hülfe einer Federfahne oder eines am unteren Ende mit Kautschuck um-

---

1) Zeitschrift f. analyt. Chemie I, 323.

2) Trommsdorf, Zeitschrift f. analyt. Chemie VIII, 340.

gebenen Glasstabes) und wäscht ihn so lange mit siedendem Wasser aus, als ein Tropfen des Filtrats noch durch Schwefelsäure getrübt wird und auf dem Deckel des Platintiegels verdampft, einen Rückstand hinterlässt. Nach dem Trocknen des Niederschlags trennt man ihn möglichst vollständig vom Filter, bringt ihn in einen Platin- oder Porzellantiegel und verascht das Filter an einer Platinspirale. Man glüht den Tiegel etwa 10 Minuten über der Flamme eines Bunsen'schen Gasbrenners oder einer Spiritusflamme, lässt im Exsiccator erkalten und wägt.

Das Gewicht des Niederschlages wird mit 0,3433 multiplicirt, es ergiebt sich daraus die Menge der demselben entsprechenden wasserfreien Schwefelsäure (SO_3). Dividirt man die gefundenen Mllgr. dieser Verbindung durch die Anzahl „100 CC. Wasser", welche zum Versuche verwandt worden sind, so erfährt man die in 100 000 Theilen Wasser vorhandenen Theile Schwefelsäure (SO_3).

Sind in 100 000 Theilen Wasser nur 4 Theile Schwefelsäure enthalten, so ist die Bestimmung, bei Anwendung von 300 CC. dieses Wassers, ohne jedes vorbereitende Concentriren noch ausführbar; bei geringerem Schwefelsäuregehalt verdampft man 600 bis 800 CC. des zu prüfenden Wassers ungefähr auf das zuerst angeführte Volum, filtrirt von einem etwa durch Erhitzen entstandenen Niederschlage, wäscht letzteren mit siedendem destillirten Wasser gut aus, säuert das Filtrat mit wenig Salzsäure an und verfährt danach genau wie oben.

Beispiele.

1) 300 CC. Wasser Nr. I., in obiger Weise behandelt, gaben: 0,377 Grm. Bariumsulfat $\times$ 0,3433 = 0,12942 Grm. Schwefelsäure.
100 000 Theile Wasser enthalten daher:

129,42 Mllgr. : 3 = 43,14 Theile Schwefelsäure.

2) 300 CC. Wasser Nr. III., in obiger Weise behandelt, gaben: 0,229 Grm. Bariumsulfat $\times$ 0,3433 = 0,07861 Grm. Schwefelsäure.
100 000 Theile Wasser enthalten daher:

78,61 Mllgr. : 3 = 26,20 Theile Schwefelsäure.

3) 600 CC. Wasser Nr. IV. wurden auf etwa 300 CC. eingedampft und von den dabei ausgeschiedenen Erdalkalicarbonaten abfiltrirt. Nachdem man letztere mit heissem Wasser sorgfältig ausgewaschen und das Waschwasser mit dem Filtrat vereinigt hatte, wurde mit wenig Salzsäure angesäuert und wie oben verfahren. Bei der Bestimmung wurden erhalten:

0,056 Grm. Bariumsulfat $\times$ 0,3433 = 0,01922 Schwefelsäure.
100 000 Theile Wasser enthalten also:
19,22 Mllgr. : 6 = 3,20 Theile Schwefelsäure.

2. Methode von Wildenstein.

Nach dieser Methode wird die vorhandene Schwefelsäure durch eine im Ueberschuss hinzugesetzte Bariumchloridlösung von bestimmtem Gehalt ausgefällt, der Ueberschuss an Bariumsalz durch eine mit der Bariumchloridlösung titrirte neutrale Kaliumchromatlösung zersetzt und als Bariumchromat abgeschieden. Die Endreaction erkennt man an der eintretenden Gelbfärbung der über dem Niederschlage befindlichen Flüssigkeit; die geringe, die Gelbfärbung bewirkende, also hierbei zu viel hinzugefügte Menge Kaliumchromat wird durch eine vergleichende colorimetrische Probe bestimmt.

Man verwendet für den Versuch das, wie bei der Bestimmung der bleibenden Härte Seite 26 erläutert, ausgekochte, mit destillirtem Wasser auf sein vorheriges Volum gebrachte Wasser; dasselbe ist nahezu frei von den in dem ursprünglichen Wasser gewöhnlich vorkommenden Bicarbonaten (Carbonaten) der Erdalkalimetalle, welche, in grösserer Menge vorhanden, bei dem obigen Verfahren störend einwirken. Es ist in diesem Falle besonders nothwendig, das beim Sieden verdampfte Wasser recht oft durch destillirtes Wasser annähernd zu ersetzen, damit kein Gyps in den gebildeten Niederschlag übergeht.

Die Ausführung einer Bestimmung geschieht in folgender Weise:

Man erhitzt 100 CC. des, wie eben gezeigt, vorbereiteten Wassers in einem Kochfläschchen, welches bei 150 CC. eine Marke trägt, zum Sieden und fügt 10 CC., bei stark schwefelsäurehaltigem Wasser, 15—20 CC. einer Bariumchloridlösung hinzu, welche im Liter $^1/_{10}$ Aequivalent dieses Salzes enthält. Man kocht einige Minuten und lässt darauf von einer gleichwerthigen Lösung von neutralem Kaliumchromat eine solche Menge hinzufliessen, dass die, über dem sich für diesen Zweck genügend schnell absetzenden Niederschlage stehende Flüssigkeit schwach aber deutlich gelb gefärbt erscheint. Nach dem Erkalten, welches durch Einstellen des Kochfläschchens in kaltes Wasser beschleunigt werden kann, füllt man mit destillirtem Wasser bis zur Marke auf, schüttelt um und filtrirt durch ein ungenässtes Filter.

100 CC. des Filtrats werden in einen engen Cylinder von farblosem Glase gebracht, in welchem diese Flüssigkeitsmenge eine 15—20 Cm. hohe Schicht einnimmt. Darauf versetzt man 100 CC.

destillirtes Wasser in einem gleich engen Cylinder mit soviel der obigen Kaliumchromatlösung, dass die gleich hohen Flüssigkeitsschichten in beiden Cylindern genau denselben Farbenton zeigen.

Es lassen sich die Farbentöne, welche durch 0,1—0,6 CC. der $^1/_{10}$ Kaliumchromatlösung in 100 CC. Wasser hervorgebracht werden, genau unterscheiden.

Die auf diese Weise bestimmte Menge überschüssig hinzugesetzter Kaliumchromatlösung, mit $^3/_2$ multiplicirt, wird von der, zu dem zu prüfenden Wasser gesetzten Menge dieser Lösung abgezogen; multiplicirt man die Differenz in CC. zwischen den noch übrig bleibenden CC. der Kaliumchromat- und den gebrauchten CC. der Bariumchloridlösung mit 4, so erhält man direct die in 100 000 Theilen Wasser vorkommenden Theile Schwefelsäure (SO_3).

Enthält ein Wasser nur sehr geringe Mengen Schwefelsäure, weniger als 2—3 Theile in 100 000 Theilen, so unterwirft man 2—300 CC. desselben, welche man zuvor auf etwa 100 CC. eingekocht hat, der obigen Prüfung. Das sich dabei direct ergebende Resultat ist durch 2, resp. 3 zu dividiren.

Ist dagegen der Schwefelsäuregehalt eines Wassers sehr bedeutend, finden sich darin mehr als 60 Theile Schwefelsäure in 100 000 Theilen Wasser, so empfiehlt es sich, nur 50 CC. desselben zu dem obigen Versuche zu verwenden. Das direct erhaltene Resultat ist in diesem Falle mit 2 zu multipliciren.

Beispiele.

1) 100 CC. ausgekochtes Wasser Nr. I. wurden mit 15 CC. $^1/_{10}$ Bariumchloridlösung versetzt; 5 CC. $^1/_{10}$ Kaliumchromatlösung genügten zur Ausfällung des überschüssig hinzugefügten Bariumchlorids und ertheilten der über dem Niederschlage befindlichen Flüssigkeit eine deutlich gelbe Färbung.

Das Ganze wurde schliesslich auf 150 CC. aufgefüllt und filtrirt. 100 CC. des Filtrats zeigten denselben Farbenton wie 100 CC. destillirtes Wasser, zu denen man 0,6 CC. $^1/_{10}$ Kaliumchromatlösung gesetzt hatte.

$$0{,}6 \text{ CC.} \times \frac{3}{2} = 0{,}9 \text{ CC.} \quad 5 \text{ CC.} - 0{,}9 \text{ CC.} = 4{,}3 \text{ CC.}$$

$$15 \text{ CC.} - 4{,}3 \text{ CC.} = 10{,}9 \text{ CC.}$$

100 000 Theile des Wassers enthalten danach:

$$10{,}9 \times 4 = 43{,}6 \text{ Theile Schwefelsäure.}$$

2) 100 CC. ausgekochtes Wasser Nr. III. wurden mit 10 CC. $^1/_{10}$ Bariumchloridlösung versetzt; 4 CC. $^1/_{10}$ Kaliumchromatlösung

genügten zur Ausfällung des überschüssig hinzugefügten Bariumchlorids und ertheilten der über dem Niederschlage befindlichen Flüssigkeit eine deutlich gelbe Färbung. Das Ganze wurde schliesslich auf 150 CC. aufgefüllt und filtrirt. 100 CC. des Filtrats zeigten denselben Farbenton wie 100 CC. destillirtes Wasser, welche man mit 0,35 CC. $^1/_{10}$ Kaliumchromatlösung versetzt hatte.

$$0{,}35 \text{ CC.} \times \frac{3}{2} = 0{,}5 \text{ CC.} \quad 4 \text{ CC.} - 0{,}5 \text{ CC.} = 3{,}5 \text{ CC.}$$

$$10 \text{ CC.} - 3{,}5 \text{ CC.} = 6{,}5 \text{ CC.}$$

100 000 Theile des Wassers enthalten danach:

$6{,}5 \times 4 = 26{,}0$ Theile Schwefelsäure.

3) 100 CC. ausgekochtes Wasser Nr. IV. wurden mit 10 CC. $^1/_{10}$ Bariumchloridlösung versetzt; 10 CC. $^1/_{10}$ Kaliumchromatlösung genügten zur Ausfällung des überschüssig hinzugefügten Bariumchlorids und ertheilten der über dem Niederschlage befindlichen Flüssigkeit eine deutlich gelbe Färbung. Das Ganze wurde schliesslich auf 150 CC. aufgefüllt und filtrirt. 100 CC. des Filtrats zeigten denselben Farbenton wie 100 CC. destillirtes Wasser, zu denen man 0,5 CC. $^1/_{10}$ Kaliumchromatlösung gesetzt hatte.

$$0{,}5 \text{ CC.} \times \frac{3}{2} = 0{,}75 \text{ CC.} \quad 10 \text{ CC.} - 0{,}75 \text{ CC.} = 9{,}25 \text{ CC.}$$

$$10 \text{ CC.} - 9{,}25 \text{ CC.} = 0{,}75 \text{ CC.}$$

100 000 Theile des Wassers enthalten danach:

$0{,}75 \times 4 = 3{,}0$ Theile Schwefelsäure.

3. Methode von Boutron und Boudet.

Bei diesem Verfahren fällt man die Schwefelsäure aus dem gekochten Wasser von bekannter bleibender Härte durch überschüssige Bariumchloridlösung, deren Titre auf Seifelösung gestellt ist, filtrirt nach dem Absetzen von dem entstandenen Niederschlage und bestimmt die im Filtrat noch vorhandenen Härtegrade durch Seifelösung.

Addirt man zu den bleibenden Härtegraden des Wassers die Härtegrade, welche durch die hinzugesetzte Bariumchloridlösung veranlasst werden und zieht man davon die in dem obigen Filtrat wiedergefundenen Härtegrade ab, so entspricht die Differenz zwischen beiden Werthen den Mengen von Bariumchlorid, welche durch die vorhandene Schwefelsäure zersetzt und als Bariumsulfat abgeschieden worden sind; es lässt sich daraus der Gehalt eines Wassers an Schwefelsäure leicht berechnen.

Die Härtebestimmungen geschehen am besten nach **Clark's** Methode, eine zweckmässige Ausführung des obigen Verfahrens ist daher die folgende:

100 CC. des ausgekochten Wassers werden in einem Kochfläschchen, welches bei 150 CC. eine Marke trägt, zum Sieden erhitzt und mit einer Bariumchloridlösung, von welcher jeder CC. einem deutschen Härtegrade entspricht, im geringen Ueberschusse versetzt. Nach dem Absetzenlassen des Niederschlags und dem Erkalten der Flüssigkeit füllt man mit destillirtem Wasser bis zur Marke auf, filtrirt durch ein ungenässtes Filter und bestimmt in 100 CC. resp. 50 CC. des Filtrats die Härte. Zu einem nothwendigen Vorversuche wendet man 25 CC. des Filtrats an. Multiplicirt man das sich hierbei ergebende Resultat mit $^3/_2$, resp. mit 3, so erhält man die Summe der nach der Ausfällung des Bariumsulfats in dem Wasser noch vorhandenen Härtegrade; man addirt nun zu den bleibenden Härtegraden des Wassers die der hinzugesetzten Bariumchloridlösung entsprechenden Härtegrade, zieht hiervon die obige Summe ab und multiplicirt die dadurch erhaltene Differenz mit $^{10}/_7$; das Product giebt direct die in 100 000 Theilen Wasser enthaltenen Theile Schwefelsäure an.

Finden sich in 100 000 Theilen Wasser weniger als 8—10 Theile Schwefelsäure, so empfiehlt es sich, dasselbe vorher auf $^1/_2$, $^1/_3$, $^1/_4$ oder $^1/_6$ etc. seines ursprünglichen Volumes einzukochen; man filtrirt, bestimmt die in dem concentrirten Wasser vorhandenen bleibenden Härtegrade und verwendet 100 CC. desselben wie oben zu einem Versuche.

Das erhaltene Resultat ist in diesem Falle durch 2, 3, 4, resp. 6 etc. zu dividiren.

Ist dagegen der Schwefelsäuregehalt eines Wassers sehr bedeutend, beträgt er mehr als 40 Theile Schwefelsäure in 100 000 Theilen Wasser, so genügt es, 50 CC. desselben zur Prüfung auzuwenden. Von den bleibenden Härtegraden des Wassers ist hierbei nur die Hälfte in Rechnung zu bringen und das Resultat des Versuches muss mit 2 multiplicirt werden.

Beispiele.

1) 50 CC. ausgekochtes Wasser Nr. I. wurden mit 20 CC. Bariumchloridlösung versetzt etc.

50 CC. Wasser	=	10,76°
20 „ Bariumchloridlösung	=	20,00°
Summa	=	30,76°.

Das Ganze wurde schliesslich mit destillirtem Wasser bis zu 150 CC. verdünnt und filtrirt. 100 CC. des Filtrats gebrauchten zur Schaumbildung 40,3 CC. Seifelösung (Clark's Methode), welche 10,56° entsprechen.

$$10{,}56^0 \times \frac{3}{2} = 15{,}84^0.\quad 30{,}76^0 - 15{,}84^0 = 14{,}92^0.$$

100 000 Theile des Wassers enthalten also:

$$14{,}92 \times \frac{10}{7} \times 2 = 42{,}6 \text{ Theile Schwefelsäure.}$$

2) 100 CC. ausgekochtes Wasser Nr. III. wurden mit 21 CC. Bariumchloridlösung versetzt etc.

100 CC. Wasser	=	15,00°
21 „ Bariumchloridlösung	=	21,00°
Summa	=	36,00°

Das Ganze wurde schliesslich mit destillirtem Wasser bis zu 150 CC. verdünnt und filtrirt. 50 CC. des Filtrats gebrauchten zur Schaumbildung 24,4 CC. Seifelösung, welche 6° entsprechen.

$$6^0 \times 3 = 18^0.\quad 36^0 - 18^0 = 18^0.$$

100 000 Theile des Wassers enthalten also:

$$18 \times \frac{10}{7} = 25{,}7 \text{ Theile Schwefelsäure.}$$

3) 100 CC. ausgekochtes Wasser Nr. IV. wurden mit 20 CC. Bariumchloridlösung versetzt etc.

100 CC. Wasser	=	3,24°
20 „ Bariumchloridlösung	=	20,00°
Summa	=	23,24°.

Das Ganze wurde schliesslich mit destillirtem Wasser bis zu 150 CC. verdünnt und filtrirt. 50 CC. des Filtrats gebrauchten 29,9 CC. Seifelösung zur Schaumbildung, welche 7,527° entsprechen.

$$7{,}527^0 \times 3 = 22{,}58^0.\quad 23{,}24 - 22{,}58^0 = 0{,}66^0.$$

100 000 Theile des Wassers enthalten also:

$$0{,}66 \times \frac{10}{7} = 0{,}94 \text{ Theile Schwefelsäure.}$$

Bemerkungen zu den drei verschiedenen Schwefelsäurebestimmungen.

Die drei verschiedenen Methoden beruhen im Wesentlichen auf demselben Princip, nämlich der Ausfällung der Schwefelsäure

durch ein lösliches Bariumsalz. Der dabei gebildete Niederschlag ist keineswegs immer reines Bariumsulfat, sondern enthält namhafte Mengen fremder Substanzen, sobald er in einer Flüssigkeit entsteht, in welcher sich gleichzeitig Alkalien, Erdalkalien und namentlich Nitrate derselben gelöst befinden.

Aus diesem Grunde ist Bariumnitrat als Fällungsmittel zu verwerfen. Aber auch von Bariumchlorid gehen erhebliche Antheile in den Niederschlag über, sobald man eine zu concentrirte Lösung und einen zu grossen Ueberschuss desselben zur Fällung verwendet.

Die nachtheilig wirkenden Carbonate können bei der Wildenstein'schen Methode auch durch Ansäuern des Wassers mit Salzsäure und nachheriges Neutralisiren desselben mit Ammoniak zerstört werden; diese Bedingungen müssen streng innegehalten werden, wenn man ein genaues Resultat erzielen will. Die Abscheidung der Erdalkalicarbonate durch Auskochen des Wassers ist vorzuziehen, weil man dadurch einerseits diese Schwierigkeiten beseitigt und andrerseits den Gehalt des Wassers an fremden, möglicherweise störend wirkenden Substanzen vermindert.

Die nach den verschiedenen Methoden erhaltenen und bereits angeführten Resultate sind hierunter zusammengestellt; wir geben ausserdem noch die Werthe, welche bei einer gleichen Prüfung von zwei anderen Wassern ermittelt wurden.

	Theile Schwefelsäure (SO_3) in 100 000 Theilen Wasser.		
	D. Gewichtsanalyse.	N. Wildenstein.	N. B. und B
Wasser Nr. I. . . .	43,14	43,60	42,60.
„ „ III. . . .	26,20	26,00	25,70.
„ „ IX. . . .	8,40	7,80	6,86.
„ „ VIII. . . .	5,85	5,80	3,93.
„ „ IV. . . .	3,20	3,00	0,94.

Um einen sicheren Vergleich zu ermöglichen, haben wir bei der obigen Versuchsreihe stets 100 CC. des zu prüfenden Wassers für die Bestimmung der Schwefelsäure nach den beiden volumetrischen Methoden angewandt; wir befolgten also in diesem Falle die früher gegebenen Vorschriften nicht, welche dazu bestimmt sind, die bei der vergleichenden Untersuchung hervorgetretenen Mängel dieser Verfahren auszugleichen. Die gewichtsanalytischen Bestimmungen sind stets mit einer grösseren Menge Wasser ausgeführt worden, die dadurch festgestellten Zahlen dürfen daher als fast absolut richtige bezeichnet werden.

Die Resultate des gewichtsanalytischen und des Wildenstein'schen Verfahrens zeigen eine genügende Uebereinstimmung; auch durch die Methode von Boutron und Boudet findet man nahezu dieselben Zahlen, so lange der Schwefelsäuregehalt eines Wassers nicht zu gering ist; bei der Bestimmung sehr kleiner Mengen dieser Säure erhält man jedoch zu niedrige Resultate. Der Grund hiervon ist vornehmlich der, dass sehr kleine Quantitäten Schwefelsäure nur dann vollständig durch Bariumchlorid aus der Lösung abgeschieden werden, wenn man dem entstehenden Niederschlag längere Zeit lässt, sich abzusetzen, und wenn man einen grösseren Ueberschuss des Fällungsmittels anwendet, was in diesem Falle durch zu starke Erhöhung der Härte nach einer anderen Richtung hin zu Unzuträglichkeiten führen würde. Bei der Wildenstein'schen Methode befördert das mitgefällte Bariumchromat die schnelle und vollständige Abscheidung selbst sehr geringer Mengen von Bariumsulfat. Es sind daher nach Wildenstein noch 2—3 Theile Schwefelsäure (SO_3) in 100000 Theilen Wasser zu bestimmen; will man aber so geringhaltige Wasser mit Hülfe des Verfahrens von Boutron und Boudet untersuchen, so empfiehlt es sich, dieselben zuvor auf die Hälfte oder ein Drittel ihres ursprünglichen Volums einzudampfen; diese Verhältnisse sind schon bei der Beschreibung der Methoden berücksichtigt worden.

VI. Die Bestimmung des Chlors.

Das Chlor kommt in den natürlichen Wassern stets in Verbindung mit einem Metall als Salz vor; der Gehalt eines Wassers an diesem Körper ist mit grösster Sicherheit durch Titriren mit Silberlösung zu bestimmen; Kaliumchromat dient hierbei als Indicator.

Die löslichen Chloride werden durch Silberlösung früher zersetzt und ausgefällt als die ebenfalls in der neutralen Lösung vorhandenen Chromate; auf diesem Verhalten beruht die soeben erwähnte Methode zur Bestimmung des Chlors.

Die Reaction ist sehr scharf; wenn man die wässrige Lösung eines Chlorids, welche gleichzeitig eine geringe Menge neutralen Kaliumchromats enthält, mit Silbernitratlösung versetzt, so entsteht nicht eher unlösliches Silberchromat, als bis die letzte Spur des Chlors durch Silber ausgefällt worden ist. Das gebildete Silberchromat ist braunroth, erscheint sehr deutlich in einer schwach gelblichen Flüssigkeit und verschwindet beim Umschütteln augenblicklich, so lange noch Chlor in der Lösung vorhanden ist. Sobald der Niederschlag daher eine dauernd schwach röthliche Färbung angenommen hat, ist die Zersetzung der Chloride beendigt.

Die Ausführung eines Versuches geschieht in folgender Weise:

Man misst mit einer Pipette 50 CC. des zu prüfenden Wassers ab, bringt sie in ein Becherglas und versetzt mit 2—3 Tropfen einer neutralen Kaliumchromatlösung. Darauf lässt man unter Umschütteln so lange von der $^1/_{10}$ normalen Silberlösung aus einer in $^1/_{10}$ CC. getheilten Bürette hinzufliessen, bis der anfangs weisse Niederschlag eine beim Schütteln nicht mehr verschwindende schwach röthliche Farbe annimmt.

Multiplicirt man die verbrauchten CC. der Silberlösung mit 7,1, so resultiren die in 100000 Theilen Wasser vorkommenden Theile Chlor.

Beispiele.

1) 50 CC. des Wassers Nr. I. gebrauchten 2,9 CC. Silberlösung. 100 000 Theile Wasser enthalten also:

$$2{,}9 \times 7{,}1 = 20{,}59 \text{ Theile Chlor.}$$

2) 50 CC. des Wassers Nr. II. gebrauchten 0,35 CC. Silberlösung. 100 000 Theile Wasser enthalten daher:

$$0{,}35 \times 7{,}1 = 2{,}485 \text{ Theile Chlor.}$$

3) 50 CC. des Wassers Nr. III. gebrauchten 0,75 CC. Silberlösung. 100 000 Theile Wasser enthalten daher:

$$0{,}75 \times 7{,}1 = 5{,}325 \text{ Theile Chlor.}$$

4) 50 CC. Wasser Nr. IV. gebrauchten 0,45 CC. Silberlösung. 100 000 Theile Wasser enthalten also:

$$0{,}45 \times 7{,}1 = 3{,}195 \text{ Theile Chlor.}$$

Das in den natürlichen Wassern vorkommende Chlor ist in den meisten Fällen an Natrium gebunden, findet sich darin also als Natriumchlorid (Kochsalz). Multiplicirt man die verbrauchten CC. Silberlösung mit 11,7, so erhält man die dem vorhandenen Chlor entsprechenden Theile Kochsalz.

Auch diese Rechnung ist bei den soeben angeführten Beispielen ausgeführt worden und lassen sich die so berechneten Mengen Natriumchlorid in folgender Weise mit den durch die Gewichtsanalyse direct gefundenen vergleichen:

	Theile Natriumchlorid in 100 000 Theilen Wasser.	
	Direct gefunden.	Aus dem Chlorgehalt berechnet
Wasser Nr. I. . .	33,4	33,9.
„ „ II. . .	4,4	4,1.
„ „ III. . .	8,8	8,8.
„ „ IV. . .	5,2	5,3.

Wie ersichtlich, trifft die soeben gemachte Voraussetzung bei den obigen Wassern zu.

VII. Bestimmungen der Salpetersäure.

Die Salpetersäure kann aus ihrer Auflösung nicht in Verbindung mit einer Base als unlöslicher Niederschlag von constanter Zusammensetzung abgeschieden werden; die Methoden zur Bestimmung derselben bezwecken daher entweder die Isolirung der freien Säure (Bestimmung durch Destillation), die Verdrängung derselben durch bestimmte Mengen feuerbeständiger Säuren oder saurer Salze (Bestimmung aus dem Glühverlust, durch Schmelzen der Nitrate mit Kieselsäure, Kaliumbichromat, Borax), die Ueberführung derselben in leicht bestimmbare Abkömmlinge (Ammoniak, Stickoxyd), oder sie erschliessen die Menge der vorhandenen Salpetersäure aus der oxydirenden Wirkung, welche sie auf reducirende Körper (Eisenoxydulsalze, Indigolösung) ausübt.

Bei der Mehrzahl der auf den genannten Principien beruhenden Methoden üben gleichzeitig vorhandene fremde und namentlich organische Substanzen einen nachtheiligen Einfluss aus, bei anderen sind die vorzunehmenden Operationen sehr complicirte und wieder andere erfordern zu ihrer Ausführung einen beträchtlichen Zeitaufwand und bedeutende äussere Hülfsmittel.

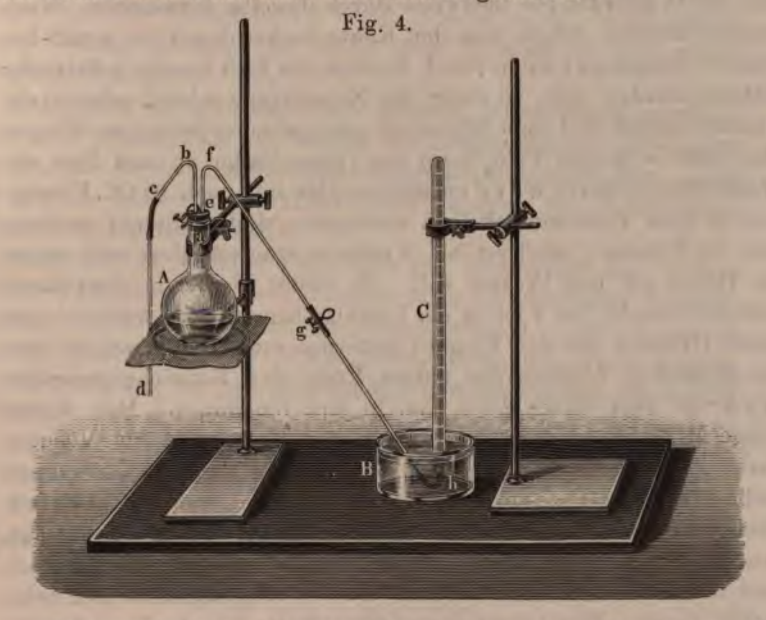
Die geringen Mengen von Nitraten, welche sich möglicherweise in einem natürlichen Wasser finden, kommen darin fast immer mit einer grösseren Anzahl fremder Substanzen (mineralischer und organischer) zusammen vor; dadurch gestalten sich die Verhältnisse für die Salpetersäurebestimmung in diesem Falle besonders ungünstig. Nach unseren Erfahrungen kann man für diesen Zweck die folgenden Methoden mit Vortheil anwenden, besonders wenn man gezwungen ist, die Bestimmung in möglichst kurzer Zeit und in einem Laboratorium auszuführen, welches mit nur geringen äusseren Hülfsmitteln ausgestattet ist.

1. Methode von Schulze[1]).

Dieselbe beruht auf der Zersetzung der in dem stark eingeengten Wasser vorhandenen Nitrate durch Salzsäure und Eisenchlorür und der gasvolumetrischen Bestimmung des dadurch erzeugten Stickoxyds. Schulze fängt das letztere über Quecksilber auf[2]); da ausgekochte Natronlauge nicht wahrnehmbare Mengen dieses Gases zurückhält, so kann man das Quecksilber als Sperrflüssigkeit durch die erstere ersetzen. Der Versuch wird zweckmässig auf folgende Weise ausgeführt:

100—300 CC. des zu prüfenden Wassers werden in einer Schale vorsichtig bis zu etwa 50 CC. eingedampft und diese zusammen mit den etwa durch Kochen abgeschiedenen Erdalkalicarbonaten in ein circa 150 CC. fassendes Kölbchen *A* gebracht.

Fig. 4.



Wenn Theile des Niederschlags fest an den Wandungen des Abdampfgefässes haften, so werden sie einige Male mit wenig destillirtem Wasser gewaschen, es ist jedoch durchaus nicht nöthig, sie vollständig in den Zersetzungskolben *A* zu bringen. Dieser ist mit einem doppelt durchbohrten Kautschuckstopfen verschlossen, in dessen Durchbohrungen sich zwei gebogene Röhren *abc* und *efg* befinden. Die erste ist bei *a* zu einer nicht zu feinen Spitze

---

1) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1870, 401.

2) Tiemann, Berichte d. deutsch. chem. Gesellschaft 1873, p. 1038 u. 1041.

ausgezogen und ragt etwa 2 Cm. unter dem Stopfen hervor; die zweite Röhre schneidet genau mit der unteren Fläche des Stopfens ab. Die beiden Röhren sind bei *c* und *g* durch enge Kautschuckschläuche mit den Glasröhren *cd* und *gh* verbunden und an diesen Stellen durch Quetschhähne verschliessbar. Ueber das untere Ende der Röhre *gh* ist ein Kautschuckschlauch gezogen, um sie vor dem Zerbrechen zu schützen. *B* ist eine mit 10procentiger Natronlauge gefüllte Glaswanne, *C* eine in $^1/_{10}$ CC. getheilte, möglichst enge, mit ausgekochter Natronlauge gefüllte Messröhre.

Man kocht bei offenen Röhren das zu prüfende Wasser in dem Kochfläschchen noch weiter ein und bringt gegen Ende der Operation das untere Ende des Entwickelungsrohres *efgh* in die Natronlauge, so dass die Wasserdämpfe theilweise durch dieselbe entweichen. Nach einigen Minuten drückt man den Kautschuckschlauch bei *g* mit den Fingern zusammen; wenn durch Kochen die Luft bereits vollständig entfernt worden war, so steigt die Natronlauge schnell wie in ein Vacuum zurück und man fühlt einen sehr gelinden Schlag am Finger. Man setzt in diesem Falle bei *g* den Quetschhahn an und lässt die Wasserdämpfe durch *abcd* entweichen, bis nur noch 10 CC. Flüssigkeit in dem Zersetzungskolben vorhanden sind. Hierauf entfernt man die Flamme, schliesst bei *c* mittelst Quetschhahns und spritzt die Röhre *cd* mit Wasser voll. Es bleibt hierbei in dem Kautschuckschlauche bei *c* leicht ein Luftbläschen zurück, welches man durch Drücken mit den Fingern entfernen muss. Man schiebt nun die Messröhre *C* über das untere Ende der Entwickelungsröhre *efgh*, so dass dieses 2—3 Cm. in jene hineinragt. Man wartet einige Minuten, bis sich im Inneren des Kolbens *A* ein Vacuum durch Zusammenziehen der Schläuche bei *c* und *g* zu erkennen giebt. Man giesst nahezu gesättigte Eisenchlorürlösung in ein kleines Becherglas, welches in seinem oberen Theile zwei Marken trägt, den von 20 CC. Flüssigkeit darin eingenommenen Raum bezeichnend; zwei andere Gläser stellt man, mit concentrirter Salzsäure theilweise gefüllt, bereit. Man taucht darauf die Röhre *cd* in die Eisenchlorürlösung, öffnet den Quetschhahn bei *c* und lässt 15—20 CC. von der Lösung einfliessen. Die letztere entfernt man aus der Röhre, indem man noch zweimal geringe Mengen Salzsäure nachsteigen lässt. Man bemerkt häufig bei *b* eine kleine Gasblase, welche von etwas, bei negativem Druck aus der starken Lösung entwickeltem Salzsäuregas herrührt; sie verschwindet fast vollständig, sobald der Druck im Inneren der Flasche *A* steigt.

Man erwärmt mit Hülfe eines Bunsen'schen Gasbrenners oder einer Spiritusflamme zuerst sehr gelinde, bis die Kautschuckschläuche

bei c und g sich etwas aufblähen. Nun ersetzt man den Quetschhahn bei g durch die Finger und lässt, sobald der Druck stärker wird, das entwickelte Stickoxyd nach C übersteigen. Gegen Ende der Operation verstärkt man die Flamme und destillirt, bis sich das Gasvolum in C nicht mehr vermehrt. Das zuletzt reichlich entwickelte Salzsäuregas wird mit Heftigkeit von der Natronlauge absorbirt und es entsteht ein eigenthümlich knatterndes Geräusch; man braucht jedoch durchaus kein Zerschlagen der Entwickelungsröhre zu befürchten, wenn man Sorge getragen hat, das untere Ende derselben, wie angegeben, mit Kautschuck zu umgeben.

Nach dem vollständigen Uebertreiben des Stickoxyds entfernt man die Röhre gh aus der Messröhre C, löscht die Flamme aus, reinigt den Zersetzungsapparat durch Ausspülen mit salpetersäurefreiem Wasser und kann ihn danach ohne Weiteres zu einem neuen Versuche verwenden.

Die Röhre C wird in einen grossen Glascylinder gebracht, welcher so weit mit kaltem Wasser, am besten von 15—18° C., gefüllt ist, dass sie darin vollständig untergetaucht werden kann. Das Ueberführen geschieht mit Hülfe eines kleinen, mit Natronlauge gefüllten Porzellanschälchens.

Nach 15—20 Minuten prüft man die Temperatur des in dem Cylinder befindlichen Wassers mittelst eines empfindlichen Thermometers (Celsius) und notirt den Barometerstand. Darauf ergreift man die graduirte Röhre C am oberen Ende mit einem Papier- oder Zeugstreifen, um jede Erwärmung derselben durch die directe Berührung mit der Hand zu vermeiden, zieht sie senkrecht so weit aus dem Wasser, dass die Flüssigkeit innerhalb und ausserhalb der Röhre genau dasselbe Niveau hat und liest das Volum des Gases ab. Dasselbe wird nach folgender Formel auf 0° C. und 760 Mm. Barometerstand reducirt:

$$V' = \frac{V.(B - f) \, . \, 273}{760 \, . \, (273 + t)},$$

wobei V' das Volum bei 0° C. und 760 Mm. Barometerstand, V das abgelesene Volum, B den beobachteten Barometerstand in Mm., t die Temperatur des Wassers in Graden der Centesimalscala und f die von der letzteren abhängige Tension des Wasserdampfes in Mm. bezeichnet.

Die hierunter stehende Tabelle giebt die Tensionen des Wasserdampfes an, welche den hierbei in Frage kommenden Temperaturen entsprechen:

Temperatur $= t.$	Tension $= f.$	Temperatur $= t.$	Tension $= f.$
10° C. . .	9,2 Mm.	17° C. . .	14,4 Mm.
11° „ . .	9,8 „	18° „ . .	15,3 „
12° „ . .	10,5 „	19° „ . .	16,3 „
13° „ . .	11,2 „	20° „ . .	17,4 „
14° „ . .	11,9 „	21° „ . .	18,5 „
15° „ . .	12,7 „	22° „ . .	19,7 „
16° „ . .	13,5 „	23° „ . .	20,9 „

Es braucht kaum bemerkt zu werden, dass man bei dem Ablesen des Barometerstandes und der Tension geringe Bruchtheile eines Mm. vernachlässigen kann, ohne einen irgendwie erheblichen Fehler zu begehen.

Multiplicirt man die durch V^1 ausgedrückten CC. Stickoxyd mit 2,413, so erhält man die denselben entsprechenden Mllgr. Salpetersäure (N_2O_5), dividirt man diese durch die Anzahl „100 CC. Wasser", welche zum Versuche verwandt worden sind, so resultiren die in 100 000 Theilen Wasser vorkommenden Theile Salpetersäure (N_2O_5).

Der Raum, welchen das einem Mllgr. Salpetersäure entsprechende Stickoxyd bei 0° C. und 760 Mm. Barometerstand einnimmt, beträgt 0,41 CC.; benutzt man daher eine enge, wenn möglich in $^1/_{20}$ CC. getheilte graduirte Röhre zum Auffangen und Messen des Stickoxyds, so sind noch Bruchtheile von Mllgr. Salpetersäure nach diesem Verfahren zu bestimmen. Leider enthält die bei der obigen Zersetzung der Nitrate in Anwendung kommende starke Salzsäure gewöhnlich sehr unbedeutende Mengen von Luft; in einem solchen Falle aber gelangen Spuren von Stickstoff zusammen mit dem Stickoxyd in die Messröhre *C.* Der dadurch veranlasste Fehler ist so unbedeutend, dass man ihn gewöhnlich vernachlässigen kann und zeigt sich nur bei der Bestimmung sehr kleiner Mengen von Salpetersäure durch eine fälschliche, zwar geringe, hierbei jedoch mehr ins Gewicht fallende Erhöhung des Resultats. Aus diesem Grunde empfiehlt es sich, ein Wasser von sehr geringem Salpetersäuregehalt durch Eindampfen vorher so weit zu concentriren, dass die zum Versuche angewandte Menge desselben mindestens 3 Mllgr. Salpetersäure enthält. Ein später angeführtes Verfahren (Titriren der Salpetersäure mit Indigolösung) erlaubt, den Gehalt eines Wassers an dieser Säure in wenigen Minuten annähernd zu schätzen und so den erforderlichen Concentrationsgrad festzustellen.

Es ist durchaus nothwendig und Hauptbedingung für das Gelingen eines Versuches, dass man bei dem Beginn desselben jede

Spur von Luft durch die entwickelten Wasserdämpfe aus dem Apparat verdrängt; auch dürfen die zur Zersetzung angewandten Quantitäten von Eisenchlorür und Salzsäure die früher angegebenen Mengenverhältnisse nicht bedeutend übersteigen, da wenig Stickoxyd aus einer grossen Flüssigkeitsmenge durch Erhitzen nur schwierig vollständig auszutreiben ist.

Beispiele.

Die folgenden Versuche wurden mit drei natürlichen Wassern angestellt, welche man Brunnen der Georgen- und Universitätsstrasse in Berlin entnommen hatte.

1) 200 CC. Wasser Nr. X., auf obige Weise behandelt, lieferten, bei 760 Mm. Barometerstand und 16,5° C., 8,6 CC. Stickoxyd. Die Tension des Wasserdampfes bei 16,5° C. beträgt 14 Mm.

V^1 ist daher

$$= \frac{8,6 . (760 - 14) 273}{760 . (273 + 16,5)} = \frac{8,6 . 746 . 273}{760 . 289,5} = 7,96 \text{ CC.}$$

Dieselben entsprechen 7,96 × 2,413 = 19,20 Mllgr. Salpetersäure.
100 000 Theile Wasser enthalten also:

$$\frac{19,20}{2} = 9,60 \text{ Theile Salpetersäure.}$$

2) 200 CC. Wasser Nr. XI., auf obige Weise behandelt, lieferten, bei 761 Mm. Barometerstand und 16,5° C., 15,1 CC. Stickoxyd. Die Tension des Wasserdampfes bei 16,5° C. beträgt 14 Mm.

V^1 ist daher

$$= \frac{15,1 . (761 - 14) 273}{760 . (273 + 16,5)} = \frac{15,1 . 747 . 273}{760 . 289,5} = 13,99 \text{ CC.}$$

Dieselben entsprechen 13,99 × 2,413 = 33,75 Mllgr. Salpetersäure.

100 000 Theile Wasser enthalten also:

$$\frac{33,75}{2} = 16,87 \text{ Theile Salpetersäure.}$$

3) 200 CC. Wasser Nr. XII., auf obige Weise behandelt, lieferten, bei 760 Mm. Barometerstand und 16,5° C., 2,05 CC. Stickoxyd. Die Tension des Wasserdampfes bei 16,5° C. beträgt 14 Mm.

V^1 ist daher

$$= \frac{2,05 . (760 - 14) . 273}{760 . (273 + 16,5)} = \frac{2,05 . 746 . 273}{760 . 289,5} = 1,89 \text{ CC.}$$

Dieselben entsprechen 1,89 $\times$ 2,413 = 4,56 Mllgr. Salpetersäure.

100 000 Theile Wasser enthalten also:

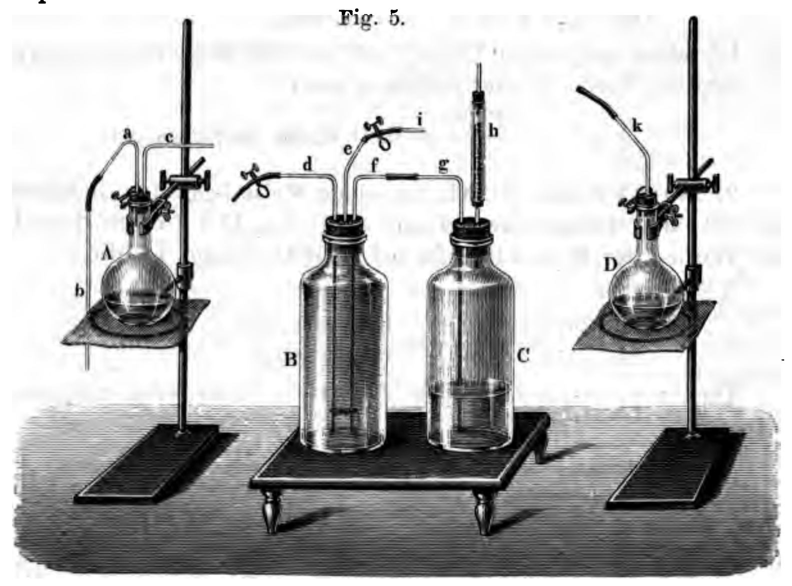
$$\frac{4,56}{2} = 2,28 \text{ Theile Salpetersäure.}$$

2. Methode von Reichardt[1]).

Dieselbe ist eine Modification eines ursprünglich von Schlösing[2]) angegebenen Verfahrens; sie beruht auf der Zersetzung der in einer concentrirten wässrigen Lösung vorhandenen Nitrate durch Eisenchlorür und Salzsäure, auf der Isolirung des dadurch gebildeten Stickoxyds und auf der Wiederüberführung des letzteren in Salpetersäure durch Sauerstoff und Wasser. Die regenerirte freie Salpetersäure wird durch Titriren mit Natronlauge bestimmt.

Die Zersetzung geschieht in einem etwa 150 CC. fassenden Kölbchen *A*, welches mit einem doppelt durchbohrten Kautschuckstopfen versehen ist.

Fig. 5.



In den Durchbohrungen befinden sich zwei gebogene Glasröhren *a* und *c*. *c* ist beinahe rechtwinklig, etwas aufgehend ge-

[1]) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1870, 24.

[2]) Journal f. pr. Chemie 62, 142.

bogen, schneidet genau mit der unteren Fläche des Stopfens ab und ist an der anderen Seite wenig ausgezogen, damit sich ein enger Kautschuckschlauch mit Leichtigkeit darüber schieben lässt. Die spitzwinklig gebogene Röhre *a* ragt etwa 2 Cm. in die Flasche *A* hinein und ist an dieser Stelle zu einer nicht zu feinen Spitze ausgezogen. Ein enger Kautschuckschlauch verbindet das andere Ende derselben mit dem Glasröhrchen *b*; durch Zusammenpressen des ersteren mittelst eines Quetschhahnes kann ein luftdichter Verschluss hergestellt werden. *a* dient zum Einlassen der Eisenchlorürlösung und der Salzsäure, *c* zur Verbindung des Zersetzungskolbens mit dem Natronlauge-Recipienten, also zum Ableiten des entwickelten Stickoxyds. Der Recipient besteht aus zwei hohen und engen Flaschen *B* und *C*, welche theilweise mit 10procentiger, ausgekochter Natronlauge gefüllt sind und von denen *B* mit einem dreifach durchbohrten, *C* mit einem zweifach durchbohrten Kautschuckstopfen verschlossen ist. In dem oberen Theile von *B* wird das Stickoxyd aufgefangen. In den Durchbohrungen des Stopfens von *B* befinden sich zwei rechtwinklig gebogene und nahezu bis auf den Boden der Flasche reichende Glasröhren *d* und *f*, von denen die erstere im Laufe des Processes in Verbindung mit der Ableitungsröhre des Entwickelungskolbens gebracht wird, die zweite aber die Communication der Natronlauge in der Sammelflasche *B* mit der in der Flasche *C* befindlichen vermittelt. An dem äusseren Ende der Röhre *d* ist ein dünner Kautschuckschlauch angebracht, welcher mit einem Quetschhahn verschlossen werden kann. Die in der dritten Durchbohrung befindliche, wenig gebogene Röhre *e*, welche genau mit der unteren Fläche des Stopfens abschneidet, ist mit eben solchem Kautschuckverschlusse versehen; das äussere Ende des Schlauches vermittelt die Verbindung mit dem Röhrchen *i*, durch welches das Stickoxyd aus *B* in den Regenerationskolben *D* übergeführt wird. In den Durchbohrungen des Stopfens von *C* befinden sich 1) eine rechtwinklig gebogene, nahezu bis auf den Boden der Flasche reichende Röhre *g*, welche durch einen Kautschuckschlauch mit *f* verbunden ist und 2) ein Röhrchen *h*, welches nur wenig in die Flasche hineinragt. Dasselbe trägt eine weitere, mit etwas Watte und Stückchen von trocknem Kaliumhydrat gefüllte Glasröhre, diese sollen die Natronlauge vor dem Einflusse der Kohlensäure der Luft schützen. Der Regenerationskolben *D* ist mit einem einfach durchbohrten Kautschuckstopfen versehen. In der Durchbohrung steckt eine etwas aufgehend gebogene Röhre *k*, über deren oberes Ende man einen ebenfalls mit Quetschhahn verschliessbaren, engen Kautschuckschlauch gezogen hat.

Man bereitet zuerst den Natronlauge-Recipienten für den Versuch vor. Dazu verschliesst man die Röhre *d*, treibt durch Saugen bei *i* oder Einblasen bei *h* die Natronlauge nach der Flasche *B* über, bis dieselbe vollständig damit angefüllt ist. Zuletzt schliesst man *e* und verbindet *d* mit der Ableitungsröhre eines Wasserstoffentwickelungsapparats (am besten eines constanten Kipp'schen Apparats), welchen man schon einige Augenblicke vorher in Gang gesetzt hat; man ist in diesem Falle sicher, dass der zur Anwendung kommende Wasserstoff keine Spur von Luft enthält. Man lässt darauf, während *e* geschlossen bleibt, durch *d* 30—50 CC. Wasserstoff eintreten, schliesst *d* und saugt die Lauge, am geeignetesten mit einem Aspirator, bei *i* wieder auf, vermeidend, dass Antheile derselben in die aufsteigende Röhre *e* gelangen.

Diese Operation wiederholt man 6—8 Male, um jede Spur von Luft aus dem Apparat durch Wasserstoff zu verdrängen, verschliesst zuletzt die Röhren *d* und *e*, unterbricht die Verbindung mit dem Wasserstoffentwickelungsapparat und spritzt das äussere Ende des Schlauches von *d*, sowie die Röhre *e* voll Wasser. Hierbei bleiben in der Nähe der Quetschhähne leicht Luftblasen zurück, welche man durch Drücken mit den Fingern entfernen muss. Die Luft wird dadurch von dem Inneren des Apparats abgeschlossen und man kann auch jede weitere Verbindung ohne Luftzutritt ermöglichen. Die Flasche *B*, sowie die anliegenden Röhren müssen schliesslich wieder vollständig mit Natronlauge angefüllt sein, bis auf die Röhre *e* und einen Theil der Röhre *d*, in welchen sich reines Wasserstoffgas befindet.

Die Füllung des Apparats mit Lauge und die Zuleitung des Wasserstoffgases sind bei einiger Uebung ungemein leichte Arbeiten und kann der einmal gut vorbereitete Apparat zu einer grösseren Anzahl von Bestimmungen benutzt werden; nur muss man beachten, dass die Menge der Lauge nicht das Gefäss *C* überfülle, was bei wiederholten Bestimmungen durch die allmähliche Vermehrung der Flüssigkeit geschieht. Man nimmt dann neue Lauge in der geeigneten Menge.

Die eigentliche Ausführung eines Versuches geschieht in folgender Weise:

300—600 CC. des zu prüfenden Wassers werden in einer Schale vorsichtig auf ca. 50 CC. eingedampft und diese zusammen mit den etwa beim Erhitzen abgeschiedenen Erdalkalicarbonaten in den Kolben *A* gebracht. Wenn Theile des Niederschlags fest an den Wandungen des Abdampfgefässes haften, so werden sie einige Male mit wenig destillirtem Wasser gewaschen; es ist jedoch durch-

aus nicht nöthig, sie vollständig in den Zersetzungskolben zu bringen. Man kocht die Flüssigkeit bei offenen Röhren weiter ein, bis ihr Volum noch ca. 15—20 CC. beträgt. Jetzt schiebt man das mit Wasser gefüllte Ende des Kautschuckschlauches von *d* über den verengten Theil der Röhre *c* und lässt die Wasserdämpfe allein durch *a b* entweichen. Nach 3—4 Minuten schliesst man auch *a*, spritzt die Röhre *b* voll Wasser und entfernt zugleich die Flamme. Man wartet kurze Zeit, bis sich ein Vacuum im Inneren des Kolbens *A* durch Zusammenziehen der Schläuche von *c* und *a* zu erkennen giebt. Man giesst nahezu gesättigte Eisenchlorürlösung in ein kleines Becherglas, welches in seinem oberen Theile zwei Marken trägt, den von 20 CC. Flüssigkeit darin eingenommenen Raum bezeichnend; zwei andere kleine Gläser stellt man, mit concentrirter Salzsäure theilweise gefüllt, bereit. Man taucht darauf die Röhre *b* in die Eisenchlorürlösung, öffnet den Quetschhahn zwischen *a* und *b* und lässt vorsichtig 15—20 CC. von der Lösung einfliessen. Darauf vertauscht man die Eisenchlorürlösung mit der concentrirten Salzsäure und lässt aus den verschiedenen Gläsern noch zweimal je 5—8 CC. derselben aufsteigen; man entfernt dadurch zugleich das Eisenchlorür aus der Röhre *a*. Häufig bemerkt man hierbei in der Krümmung von *a* eine Gasblase, welche hauptsächlich von etwas bei dem negativen Druck und der starken Reibung aus der concentrirten Lösung entwickelten Salzsäuregas herrührt; sie verschwindet fast vollständig, sobald der Druck im Inneren der Flasche *A* steigt.

Man erwärmt mit Hülfe eines Bunsen'schen Gasbrenners oder einer Spirituslampe zuerst sehr gelinde, bis die Kautschuckschläuche von *a* und *c* anfangen, sich aufzublähen. Nun ersetzt man den Quetschhahn zwischen *c* und *d* durch die Finger und lässt, sobald der Druck stärker wird, das entwickelte Stickoxyd nach *B* übertreten. Gegen Ende der Operation verstärkt man die Flamme und destillirt, bis die aus *d* austretenden Gasblasen vollständig von der Natronlauge absorbirt werden. In diesem Falle verschliesst man *d* mittelst des Quetschhahns, entfernt sofort die Flamme und unterbricht nach einigen Minuten die Verbindung zwischen *c* und *d* durch Abstreifen des Kautschuckschlauches von *c*. Das äussere Ende des letzteren wird wiederum mit Wasser gefüllt.

Noch vor Beendigung dieser Operationen erhitzt man 80 bis 100 CC. Wasser in der Kochflasche *D* zum Sieden und bewirkt in üblicher Weise den Verschluss des Kautschuckschlauches von *k*, sobald die Luft durch die entwickelten Wasserdämpfe vollständig aus der Kochflasche verdrängt worden ist.

Man verbindet mit *d* die Ableitungsröhre eines constanten

Wasserstoffapparats, welchen man schon einige Minuten vorher in Gang gesetzt hat; *d* bleibt dabei vorläufig noch geschlossen; sobald die Verbindung hergestellt worden ist, wird daher die Wasserstoffentwickelung wieder unterbrochen. Nun schiebt man den Kautschuckschlauch von *k* über die Röhre *i*, entfernt die Quetschhähne zuerst zwischen *k* und *i*, dann zwischen *i* und *e*, ersetzt einen derselben durch die Finger und lässt das in *B* aufgesammelte Stickoxyd nach *D* übertreten. Oeffnet man vorübergehend den Quetschhahn von *d*, so gelangen Blasen von Wasserstoff nach *B*, welche auf gleiche Weise von *D* aufgesogen werden können; man spült noch dreimal mit diesem Gase nach und bringt dadurch alles Stickoxyd von *B* nach *D*. Auch hierbei muss man darauf achten, dass nicht Antheile der Lauge in die Röhre *e* gelangen. Endlich setzt man die Quetschhähne zwischen *e* und *i*, wie zwischen *i* und *k* wieder auf, entfernt die Röhre *i* von *k* und den Wasserstoffentwickelungsapparat von *d* und spritzt das äussere Ende der Schläuche von *d* und *k*, sowie die Röhre *i* mit bekannter Vorsicht voll Wasser.

Der Natronlauge-Recipient kann danach ohne Weiteres zu einer anderen Bestimmung verwandt werden.

Mit dem Schlauche von *k* verbindet man zuletzt noch die Ableitungsröhre eines Sauerstoffgasometers und lässt darauf so lange Sauerstoff von *D* aufsaugen, als dadurch noch rothe Dämpfe erzeugt werden. Nachdem man etwa 20 Minuten gewartet hat, schüttelt man den Inhalt von *D* gehörig durch, nimmt den Quetschhahn von *k* fort, spritzt die Röhre *k* und den Kautschuckstopfen mit destillirtem Wasser ab, setzt etwas empfindliche Lacmustinctur hinzu und titrirt die regenerirte freie Salpetersäure mit $^1/_{10}$ oder $^1/_{100}$ normaler Natronlauge bis zur schwachen Bläuung. Multiplicirt man die verbrauchten CC. im ersten Falle mit 5,4, im letzteren mit 0,54, so erhält man die denselben entsprechenden Mllgr. Salpetersäure (N_2O_5). Bei der Division der letzteren durch die zum Versuch angewandte Anzahl „100 CC. Wasser“ ergeben sich die in 100 000 Theilen Wasser vorkommenden Theile Salpetersäure (N_2O_5).

Es erscheint fast unmöglich, bei den zahlreichen Kautschuckverschlüssen die Luft vollständig von dem Apparat auszuschliessen; jede Spur von Luft aber, welche mit dem Stickoxyd vor der Ueberführung desselben nach *D* in Berührung kommt, hat einen geringen Verlust an zur Bestimmung kommender Salpetersäure zur Folge. Der dadurch veranlasste Fehler tritt natürlich am meisten hervor, wenn man sehr kleine Mengen von Salpetersäure nach diesem Verfahren ermittelt; aus diesem Grunde empfiehlt es sich, ein Wasser mit einem sehr geringen Salpetersäuregehalt durch Eindampfen

vorher so weit zu concentriren, dass die zum Versuch angewandte Menge desselben mindestens 5 Mllgr. Salpetersäure enthält. Wir haben bereits Seite 58 erwähnt, wie man den erforderlichen Concentrationsgrad leicht feststellen kann.

Beispiele.

1) Die aus 300 CC. des Wassers Nr. X. auf obige Weise dargestellte freie Salpetersäure erforderte zu ihrer Sättigung (schwachen Bläuung nach Zusatz von Lacmustinctur) 51 CC. $^1/_{100}$ normaler Natronlauge. Letztere entsprechen

$51 \times 0{,}54 = 27{,}54$ Mllgr. Salpetersäure.

100 000 Theile Wasser enthalten daher:

$\frac{27{,}54}{3} = 9{,}18$ Theile Salpetersäure.

2) Die aus 300 CC. des Wassers Nr. XI. auf obige Weise dargestellte freie Salpetersäure erforderte zu ihrer Sättigung (schwachen Bläuung nach Zusatz von Lacmustinctur) 9,2 CC. $^1/_{10}$ normaler Natronlauge. Letztere entsprechen

$9{,}2 \times 5{,}5 = 49{,}68$ Mllgr. Salpetersäure.

100 000 Theile Wasser enthalten also:

$\frac{49{,}68}{3} = 16{,}56$ Theile Salpetersäure.

3) Die aus 300 CC. des Wassers Nr. XII. auf obige Weise dargestellte freie Salpetersäure erforderte zu ihrer Sättigung (schwachen Bläuung nach Zusatz von Lacmustinctur) 10,3 CC. $^1/_{100}$ normaler Natronlauge. Letztere entsprechen

$10{,}3 \times 0{,}54 = 5{,}56$ Mllgr. Salpetersäure.

100 000 Theile Wasser enthalten daher:

$\frac{5{,}56}{3} = 1{,}85$ Theile Salpetersäure.

3) Methode von Marx[1]).

Diese Methode ist eine volumetrische und beruht auf dem Messen der oxydirenden und entfärbenden Einwirkung, welche die, in dem stark mit concentrirter Schwefelsäure versetzten, heissen Wasser vorhandene Salpetersäure auf Indigolösung ausübt.

[1]) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1868, 412.

Diese Reaction verläuft nur dann gleichmässig, wenn die Bedingungen, unter welchen sie stattfindet, von Anfang bis zu Ende möglichst wenig von einander abweichen; da aber bei der Titrirung das Verhältniss von Schwefelsäure zu Wasser und Salpetersäure und damit die Temperatur und Concentration sich in jedem Augenblicke ändert, so ergeben sich daraus von selbst die engen Grenzen, zwischen welchen die Ausführung dieser empirischen Bestimmung allein möglich ist, und die Nothwendigkeit, den Versuch in kürzester Zeit zu Ende zu führen.

Eine von Trommsdorf[1]) angegebene Modification dieses Verfahrens ist in wenigen Minuten und besonders leicht ausführbar; der Versuch wird danach in folgender Weise angestellt:

Man versetzt 25 CC. des zu prüfenden Wassers schnell mit 50 CC. reiner, concentrirter Schwefelsäure; das Gemisch erwärmt sich von selbst so stark, dass jedes weitere Erhitzen von aussen unnöthig ist. Darauf lässt man unter Umschütteln und ohne Verzug von einer verdünnten Indigolösung so viel hinzufliessen, dass die Flüssigkeit dadurch bläulich grün gefärbt erscheint. Bei einem zweiten, sonst genau ebenso angestellten Versuche fügt man die auf diese Weise ermittelte ungefähre Menge der zu verbrauchenden Indigolösung auf einmal hinzu und titrirt wieder bis zur Grünfärbung. Man verbraucht zum zweiten Mal meist etwas mehr Indigolösung und verbessert dadurch einen Fehler, welcher bei dem Vorversuche durch zu langsames Manipuliren entstanden sein kann. Der Wirkungswerth der Indigolösung ist unter vollständig gleichen Bedingungen mit Hülfe einer Salpeterlösung von bestimmtem Gehalt festgestellt worden; man wählt eine solche Concentration, dass 6—8 CC. derselben einem Mllgr. Salpetersäure (N_2O_5) entsprechen.

Wenn man die verbrauchten CC. Indigolösung mit 4 multiplicirt und das Product durch die Anzahl CC. dieser Lösung, welche 1 Mllgr. Salpetersäure anzeigen, dividirt, so erhält man die in 100 000 Theilen Wasser vorkommenden Theile Salpetersäure.

Enthält ein Wasser in 25 CC. mehr als 3 oder höchstens 4 Mllgr. Salpetersäure, so muss man es mit salpetersäurefreiem destillirtem Wasser entsprechend verdünnen, ehe man die endgültige Bestimmung darin ausführt; das hierbei gewonnene Resultat ist mit dem Verdünnungscoefficienten zu multipliciren.

Die blaugrüne Färbung, durch welche die beendigte Zersetzung der Salpetersäure angezeigt wird, rührt von einigen im Ueberschuss hinzugesetzten Tropfen Indigolösung her. Da die Oxydations-

[1]) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1870, 171.

producte des Indigos nicht farblos, sondern bräunlichgelb sind, so ist ein scharfes Erkennen der Endreaction nicht immer leicht. Die Menge dieser Oxydationsproducte nimmt mit der Menge der zersetzten Salpetersäure zu, die überschüssige Menge der Indigolösung muss dagegen stets gering und nahezu dieselbe bleiben; die, die Endreaction bezeichnenden Farbentöne werden daher etwas verschiedene sein, je nachdem man viel oder wenig Salpetersäure durch Indigolösung zerstört hatte. Diese Verschiedenheiten sind bei den eng gezogenen Grenzen, innerhalb welcher diese Bestimmung so wie so nur ausführbar ist, sehr geringe; nichtsdestoweniger thut man gut, wiederholte Versuche mit reinen Salpeterlösungen, welche in 25 CC. bestimmte und verschiedene Mengen Salpetersäure (0,5—4 Mllgr.) enthalten, auszuführen, ehe man zu der Prüfung natürlicher Wasser schreitet.

Beispiele.

Bei den folgenden Versuchen kam eine Indigolösung in Anwendung, von welcher 8 CC. zur Zersetzung von 1 Mllgr. Salpetersäure erforderlich waren.

1) 25 CC. Wasser Nr. X., mit 50 CC. conc. Schwefelsäure versetzt, gebrauchten 18,4 CC. der obigen Indigolösung.

100 000 Theile Wasser enthalten also:

$$\frac{18,4 \times 4}{8} = 9,2 \text{ Theile Salpetersäure.}$$

2) 25 CC. Wasser Nr. XI., mit 50 CC. conc. Schwefelsäure versetzt, gebrauchten 34,0 CC. der obigen Indigolösung.

100 000 Theile Wasser enthalten also:

$$\frac{34,0 \times 4}{8} = 17,0 \text{ Theile Salpetersäure.}$$

3) 25 CC. Wasser Nr. XII., mit 50 CC. conc. Schwefelsäure versetzt, gebrauchten 3,2 CC. der obigen Indigolösung.

100 000 Theile Wasser enthalten daher:

$$\frac{3,2 \times 4}{8} = 1,6 \text{ Theile Salpetersäure.}$$

Gleichzeitig anwesende, leicht zersetzbare, organische Substanzen beeinflussen die Resultate der Indigotitrirung, da die vorhandene Salpetersäure auch auf diese, also nicht mehr ausschliesslich auf Indigolösung oxydirend einwirkt; man erhält dadurch ein mehr oder weniger zu niedriges Resultat.

Finden sich derartige Körper in einem Wasser und das ist bei einer grossen Anzahl stark verunreinigter Brunnenwasser der Fall, so müssen sie, wenn man die Salpetersäure nach **Marx** bestimmen will, vorher durch Oxydation mittelst Kaliumpermanganats (übermangansauren Kaliums) zerstört werden. Man verbindet dann die Bestimmung der Salpetersäure zweckmässig mit der Bestimmung der Oxydirbarkeit des Wassers (Bestimmung der organischen Substanzen); die letztere geht der ersteren voran.

Man verfährt genau, wie wir dies in dem bezeichneten Capitel beschrieben haben, wendet also 100 CC. des zu prüfenden Wassers zu einem Versuche an. Nach beendigter Oxydation lässt man erkalten, was eventuell durch Einstellen in kaltes Wasser beschleunigt werden kann und spült die Flüssigkeit mit bekannter Vorsicht in eine 150 CC.-Maassflasche. Schliesslich füllt man mit reinem, destillirtem Wasser bis zur Marke auf, schüttelt um und wendet 25 CC. des oxydirten und so verdünnten Wassers zur Titrirung mit Indigolösung an.

Multiplicirt man die hierbei verbrauchten CC. Indigolösung mit 6 und dividirt man das erhaltene Product durch die Anzahl CC. Indigolösung, welche 1 Mllgr. Salpetersäure anzeigt, so resultiren die in 100 000 Theilen Wasser vorkommenden Theile Salpetersäure.

Beispiele.

Auch bei den folgenden Versuchen wandte man eine Indigolösung an, von welcher 8 CC. durch 1 Mllgr. Salpetersäure oxydirt wurden.

1) 100 CC. Wasser Nr. X. wurden in der erwähnten Weise oxydirt und nach dem Erkalten mit salpetersäurefreiem, destillirtem Wasser bis zu 150 CC. verdünnt.

25 CC. des oxydirten und verdünnten Wassers gebrauchten 12,6 CC. der obigen Indigolösung.

100 000 Theile Wasser enthalten daher:

$$\frac{12,6 \times 6}{8} = 9,45 \text{ Theile Salpetersäure.}$$

2) 100 CC. Wasser Nr. XI. wurden in der erwähnten Weise oxydirt und nach dem Erkalten mit salpetersäurefreiem, destillirtem Wasser bis zu 150 CC. verdünnt.

25 CC. des oxydirten und verdünnten Wassers gebrauchten 23,1 CC. der obigen Indigolösung.

100 000 Theile Wasser enthalten also:

$$\frac{23{,}1 \times 6}{8} = 17{,}32 \text{ Theile Salpetersäure.}$$

3) 100 CC. Wasser Nr. XII. wurden in der erwähnten Weise oxydirt und nach dem Erkalten mit salpetersäurefreiem, destillirtem Wasser bis zu 150 CC. verdünnt.

25 CC. des oxydirten und verdünnten Wassers gebrauchten 2,2 CC. der obigen Indigolösung.

100 000 Theile Wasser enthalten also:

$$\frac{2{,}2 \times 6}{8} = 1{,}65 \text{ Theile Salpetersäure.}$$

Bemerkungen zu den drei verschiedenen Salpetersäurebestimmungen.

Die Resultate der Methoden von Schulze und Reichardt werden durch gleichzeitig anwesende fremde Substanzen (mineralische oder organische) durchaus nicht beeinflusst; wir haben bereits angeführt, auf welche Weise sich die störende Einwirkung leicht zersetzbarer organischer Körper bei der Indigotitrirung am geeignetesten beseitigen lässt. Die Schärfe der Reaction von Salpetersäure auf Indigolösung wird durch geringe Mengen in der Lösung ebenfalls vorhandener Chloride bedeutend gesteigert, so dass die kleinsten Spuren von Salpetersäure in diesem Falle noch entfärbend auf die entsprechenden Mengen von Indigolösung einwirken. Die in den natürlichen Wassern gewöhnlich vorkommenden Chloride üben daher einen günstigen Einfluss bei der Ausführung des Verfahrens von Marx-Trommsdorf aus.

Die bei den obigen drei Wassern durch die verschiedenen Methoden ermittelten und bereits angeführten Werthe sind hierunter zum Vergleiche zusammengestellt worden:

Theile Salpetersäure (N_2O_5) in 100 000 Theilen Wasser.

	Nach Schulze. (modific. Verfahren.)		Nach Reichardt.		Durch Indigotitrirung	
	Zum Versuch angewandte Probe.		Zum Versuch angewandte Probe.		vor der Oxyd.	nach der Oxyd.
Wasser Nr. X. .	200 CC.	9,61	300 CC.	9,18	9,20	9,45
„ „ XI. .	„	16,87	„	16,56	17,00	17,32
„ „ XII. .	„	2,28	„	1,85	1,60	1,65

Um nochmals nachzuweisen, dass grössere Mengen organischer Verunreinigungen weder störend bei der Reichardt'schen, noch

bei der modificirten Schulze'schen Methode einwirken und um zu prüfen, welchen Einfluss sie auf die Resultate des Marx-Trommsdorf'schen Verfahrens ausüben und wie weit derselbe sich durch vorherige Oxydation der organischen Substanzen mittelst Kaliumpermanganats beseitigen lässt, sind die folgenden Versuche angestellt worden:

Mit Hülfe 1) einer reinen Salpeterlösung von bestimmtem Gehalt, 2) einer Caramellösung, welche im Liter die 1 Grm. Rohrzucker entsprechende Menge Caramel enthielt, 3) einer Eiweisslösung, welche durch Auflösen eines Hühnereiweisses zu 1 Liter erhalten worden war, und 4) einer Harnlösung, welche aus gleichen Theilen eines normalen Menschenharns und destillirten Wassers bestand, wurden, nachdem man in den drei zuletzt erwähnten Lösungen die Abwesenheit jeder Spur von Salpetersäure nachgewiesen hatte, verunreinigte Salpeterlösungen dargestellt, welche bestimmte Mengen sowohl von der Salpetersäure, als auch von den Verunreinigungen enthielten. Bei der Prüfung der verunreinigten Lösungen nach den verschiedenen Methoden wurden die aus nebenstehender Tabelle ersichtlichen Resultate erhalten.

Um den Grad der Verunreinigung noch weiter zu veranschaulichen, haben wir unter Columne 3 von links auch die Mllgr. Kaliumpermanganat angeführt, welche zur Oxydation der in 100 CC. der Lösungen vorhandenen organischen Substanzen erforderlich waren; die Oxydation geschah genau nach dem später beschriebenen Verfahren (Bestimmung der Oxydirbarkeit des Wassers).

Aus den umstehend angeführten Zahlen geht hervor, dass das modificirte Verfahren von Schulze unter allen Umständen die genauesten Resultate liefert; der nach Reichardt ermittelte Salpetersäuregehalt des Wassers ist fast immer unbedeutend zu niedrig und die nach Marx-Trommsdorf festgestellten Werthe sind ungenaue, wenn das geprüfte Wasser bedeutende Mengen leicht oxydirbarer organischer Substanzen enthielt. Der nachtheilige Einfluss der letzteren lässt sich einigermaassen, wenn auch nicht immer vollständig, durch vorherige Oxydation des verunreinigten Wassers mittelst Chamäleonlösung beseitigen. Die directe Titrirung des Wassers mit Indigolösung ist jedoch für eine annähernde Schätzung der in demselben enthaltenen Salpetersäure ausreichend und wird, wie bereits früher erwähnt, mit Vortheil angewandt, um die für die Ausführung der genaueren Methoden erforderlichen Mengen des zu prüfenden Wassers festzustellen.

Lösung enthaltend in 100 CC.			Nach Schulze (modificirtes Verfahren)			Nach Reichardt			Durch Titriren mit Indigo-Lösung			
Verunreinigungen.	Mllgr. N_2O_5.	Mllgr. $Ka\,Mn\,O_4$ z. Oxyd. erforderlich.	z. Versuch angewandte Probe.	gefundene Mllgr. N_2O_5 in 100 CC.	Procente der vorhand. N_2O_5.	z. Versuch angewandte Probe.	gefundene Mllgr. N_2O_5 in 100 CC.	Procente der vorhand. N_2O_5.	v. d. Oxyd. gefundene Mllgr. N_2O_5 in 100 CC.	Procente der vorhand. N_2O_5.	n. d. Oxyd. gefundene Mllgr. N_2O_5 in 100 CC.	Procente der vorhand. N_2O_5.
10 CC. Caramellösung	8	**8,2**	200 CC.	8,12	**101,5**	200 CC.	6,83	**85,3**	6,00	**75**	6,93	**86,6**
5 „ „	11	**4,1**	300 „	10,81	**98,3**	300 „	10,98	**99,8**	9,15	**83,2**	9,75	**88,7**
1 „ Eiweisslösung	7	**2,1**	100 „	7,01	**100,1**	500 „	5,51	**78,7**	6,80	**97,1**	7,20	**102,8**
4 „ Harnlösung	3	**17,6**	100 „	3,03	**101,0**	600 „	2,82	**94,0**	0,50	**16,6**	2,00	**66,6**
1 „ „	16	**4,4**	100 „	15,92	**99,5**	300 „	15,39	**96,2**	15,50	**96,9**	15,90	**99,3**

VIII. Bestimmungen der salpetrigen Säure.

Die Menge der in einem natürlichen Wasser möglicherweise vorkommenden salpetrigen Säure lässt sich in den meisten Fällen nach der blauen Färbung, welche das Wasser nach dem Versetzen mit Zinkjodidstärkelösung und dem Ansäuern mit Schwefelsäure annimmt, schätzen; nur bei einem verhältnissmässig bedeutenden Gehalt des Wassers an salpetriger Säure wird deren Menge besser aus der reducirenden Einwirkung derselben auf Kaliumpermanganatlösung (Chamäleonlösung) erschlossen. Trommsdorf[1]) hat die Jodstärkereaction zuerst zur quantitativen Bestimmung der salpetrigen Säure angewandt; auf die zweite Reaction hat Feldhaus[2]) zuerst ein Verfahren gegründet, welches später von St. Gille[3]) und Kubel[4]) verbessert worden ist. Die verschiedenen Methoden sollen nacheinander erläutert werden.

1. Methode von Trommsdorf.

Dieselbe ist eine vergleichend colorimetrische; man ruft dabei die Farbenreaction in einer bestimmten Menge des zu prüfenden Wassers durch Versetzen desselben mit Zinkjodidstärkelösung und Schwefelsäure hervor und erzeugt in derselben Quantität salpetrigsäurefreien destillirten Wassers genau unter gleichen Bedingungen dieselbe Färbung dadurch, dass man damit eine genügende Menge einer Nitritlösung von bekanntem Gehalt vermischt. Aus den verbrauchten CC. dieser Lösung ergiebt sich direct der Gehalt des geprüften Wassers an salpetriger Säure.

Die Reaction der salpetrigen Säure auf Zinkjodidstärkelösung ist eine sehr empfindliche und dennoch, ja gerade deshalb nur im beschränkten Maasse bei der quantitativen Bestimmung dieser Säure nach dem vergleichend colorimetrischen Verfahren zu verwenden.

---

[1]) Zeitschrift f. analyt. Chemie VIII, 358.
[2]) Ibid. I, 426.
[3]) Journal f. prakt. Chemie 73, 473.
[4]) Ibid. 102, 229.

Noch ein Zehnmilliontheil salpetrige Säure wird in ihrer Lösung durch Zinkjodidstärke deutlich angezeigt, aber schon vier Zehnmilliontheile verursachen unter sonst gleichen Umständen eine so starke Bläuung der Flüssigkeit, dass 16—18 Cm. dicke Schichten derselben nach 25—30 Minuten undurchsichtig erscheinen. Einzelne Farbentöne treten nur innerhalb dieser Grenzen gut hervor, dann aber mit der grössten Schärfe und es sind dabei noch Unterschiede wahrzunehmen, welche von einem Hundertmilliontheil salpetriger Säure herrühren. Man führt aus diesem Grunde quantitative Bestimmungen nach der obigen Methode nur dann direct aus, wenn 100 CC. des zu prüfenden Wassers mindestens 0,01 Mllgr. und höchstens 0,04 Mllgr. salpetrige Säure enthalten; ein geringerer Gehalt lässt sich überhaupt nicht mehr quantitativ bestimmen und ein höherer macht eine vorherige, entsprechende Verdünnung des zu prüfenden Wassers mit salpetrigsäurefreiem reinem Wasser nothwendig.

Die Ausführung eines Versuches geschieht zweckmässig in fogender Weise:

Man bringt 100 CC. des zu prüfenden Wassers in einen engen Cylinder von farblosem Glase, in welchem diese Flüssigkeitsmenge eine 18—20 Cm. hohe Schicht einnimmt, und beobachtet die Blaufärbung, welche nach dem Versetzen des Wassers mit 3 CC. Zinkjodidstärkelösung und 1 CC. verdünnter Schwefelsäure (1 : 3) eintritt. Erscheint die Flüssigkeit sofort oder schon nach wenigen Minuten tief dunkel gefärbt, so ist das ursprüngliche Wasser mit salpetrigsäurefreiem destillirtem Wasser so weit zu verdünnen, dass die Reaction erst nach Verlauf einiger Minuten eintritt; die Verdünnung geschieht natürlich in einem bestimmten Verhältnisse, man füllt 5, 10, 20, 25 bis 50 CC. zu 100 CC. auf; auch muss das Resultat des Versuches in einem solchen Falle mit dem Verdünnungscoefficienten multiplicirt werden. Im anderen Falle operirt man direct mit der obigen Probe weiter.

Möglichst gleichzeitig mit der Anstellung eines solchen Versuches in dem salpetrige Säure enthaltenden Wasser hat man in 2—4 gleich engen Cylindern von demselben farblosen Glase je 100 CC. reines destillirtes Wasser mit 1—4 CC. einer Nitritlösung, von welcher jeder CC. 0,01 Mllgr. salpetrige Säure ($N_2 O_3$) enthält, vermischt und darauf Zinkjodidstärkelösung und verdünnte Schwefelsäure in denselben Verhältnissen wie oben hinzugefügt. Indem man die Färbungen der in diesen Cylindern befindlichen Flüssigkeiten mit der Färbung vergleicht, welche in dem zur Prüfung verwandten Wasser durch Zinkjodidstärke und Schwefelsäure hervor-

gerufen wurde, erfährt man zunächst die engeren Grenzen, innerhalb welcher der Gehalt des Wassers an salpetriger Säure liegt.

Die Färbungen beobachtet man am besten, indem man je einen dieser Cylinder neben den mit dem zu prüfenden Wasser gefüllten Cylinder stellt und von oben durch die hohen Flüssigkeitssäulen auf ein untergelegtes Stück weisses Papier sieht. Wenn die Färbungen nach und nach zu intensiv geworden sind, so neigt man die beiden Cylinder in ganz gleicher Weise, um danach quer von oben wieder durch gleich dicke Schichten der oberen Flüssigkeiten auf das weisse Papier zu blicken.

Durch einige Male wiederholte Versuche, bei denen man je nach dem Resultate dieses ersten Versuches wechselnde Mengen der Nitritlösung anwendet und die Reaction in der Vergleichsflüssigkeit und dem zu prüfenden Wasser stets gleichzeitig einleitet, gelangt man dazu, in beiden denselben Farbenton herzustellen.

Es sei hier nochmals bemerkt, dass die Reaction bei so verdünnten Lösungen, wie sie für die obige Methode erforderlich sind, nicht sofort, sondern erst nach einiger Zeit eintritt. Dieselbe Färbung muss in beiden Fällen zu gleicher Zeit erscheinen und in gleicher Weise an Intensität zunehmen; erst dann darf man darauf rechnen, dass beide Flüssigkeiten dieselben Mengen salpetriger Säure enthalten.

Der Versuch muss ferner bei Abschluss des directen Sonnenlichtes angestellt werden, da durch letzteres auch salpetrigsäurefreies Wasser, welches man mit Zinkjodidstärkelösung und verdünnter Schwefelsäure versetzt hat, nach kurzer Zeit gebläut wird.

Beispiele.

1) 100 CC. Wasser Nr. XIII. gaben dieselbe Färbung wie 100 CC. salpetrigsäurefreies destillirtes Wasser, welches man mit 2,3 CC. der obigen Nitritlösung (1 CC. = 0,01 Mllgr. salpetrige Säure $N_2 O_3$) versetzt hatte.

100 000 Theile Wasser enthalten also:

$$2{,}3 \times 0{,}01 = 0{,}023 \text{ Theile salpetrige Säure.}$$

2) 5 CC. Wasser Nr. XIV., mit salpetrigesäurefreiem Wasser zu 100 CC. verdünnt, gaben dieselbe Färbung wie 100 CC. salpetrigsäurefreies destillirtes Wasser, welches man mit 3,4 CC. der obigen Nitritlösung versetzt hatte.

100 000 Theile Wasser enthalten also:

$$3{,}4 \times 0{,}01 = 0{,}034 \times 20 = 0{,}68 \text{ Theile salpetrige Säure } (N_2 O_3).$$

3) 20 CC. Wasser Nr. XV., mit salpetrigsäurefreiem Wasser zu 100 CC. verdünnt, gaben dieselbe Färbung wie 100 CC. salpetrigsäurefreies destillirtes Wasser, welches man mit 3,7 CC. der obigen Nitritlösung versetzt hatte.

100 000 Theile Wasser enthalten also:

3,7 $\times$ 0,01 = 0,037 $\times$ 5 = 0,185 Theile salpetrige Säure (N_2O_3).

2. Methode von Feldhausen-Kubel.

Dieselbe beruht, wie schon bemerkt, auf der Oxydation der salpetrigen Säure zu Salpetersäure durch Kaliumpermanganatlösung (Chamaeleonlösung). Man führt dabei den Versuch zweckmässig in folgender Weise aus:

100 CC. des zu prüfenden nitrithaltigen Wassers werden mit einem Ueberschusse von $^1/_{100}$ normaler Chamäleonlösung (5, 10, 15—20 CC.) versetzt und mit 5 CC. verdünnter Schwefelsäure (1 : 3) angesäuert. Die überschüssige Kaliumpermanganatlösung zersetzt man ohne Verzug durch eine damit titrirte Eisenammonsulfatlösung und fügt von ersterer nochmals bis zur schwachen Röthung hinzu.

Zieht man von der Gesammtmenge der verbrauchten CC. Chamäleonlösung die zur Oxydation des hinzugesetzten Eisenammonsulfats erforderlichen CC. dieser Lösung ab und multiplicirt man die Differenz in CC. mit 0,19, so erfährt man die in 100 000 Theilen Wasser vorkommenden Theile salpetrige Säure (N_2O_3), resp. die in 100 CC. Wasser enthaltenen Mllgr. salpetrige Säure.

Da der Titre der Eisenoxydullösung sich leicht ändert, so empfiehlt es sich, denselben stets von Neuem zu controliren; aus diesem Grunde lässt man nach beendigtem Versuche die dabei verwandten CC. Eisenlösung nochmals hinzufliessen, um mit Kaliumpermanganat abermals bis zur schwachen Röthung zu titriren.

Bei Ausführung eines Versuches hat man darauf zu achten, dass die Temperatur des zu prüfenden Wassers mindestens 15° C. betrage und 22—25° C. nicht übersteige. Operirt man bei Innehaltung dieser Bedingungen möglichst schnell, so sind gleichzeitig anwesende organische Substanzen ohne Einfluss auf die Resultate dieser Methode.

Beispiele.

1) 100 CC. Wasser Nr. XIV., mit 10 CC. $^1/_{100}$ normaler Chamäleonlösung, 5 CC. verdünnter Schwefelsäure und darauf mit

10 CC. Eisenoxydullösung versetzt, erforderten zur abermaligen schwachen Röthung noch 3,6 CC. $^1/_{100}$ normaler Chamäleonlösung. 10 CC. der Eisenoxydullösung entsprachen genau 10 CC. $^1/_{100}$ normaler Chamäleonlösung.

$10 + 3{,}6 = 13{,}6$ CC. $13{,}6 - 10 = 3{,}6$ CC.

100 000 Theile Wasser enthalten also:

$3{,}6 \times 0{,}19 = 0{,}684$ Theile salpetrige Säure (N_2O_3).

2) 100 CC. Wasser Nr. XV., mit 5 CC. $^1/_{100}$ normaler Chamäleonlösung, 5 CC. verdünnter Schwefelsäure und darauf mit 10 CC. Eisenoxydullösung versetzt, gebrauchten zur abermaligen schwachen Röthung noch 6,0 CC. $^1/_{100}$ normaler Chamäleonlösung. 10 CC. der Eisenoxydullösung entsprachen 9,9 CC. $^1/_{100}$ normaler Chamäleonlösung.

$5 + 6{,}0 = 11{,}0$ CC. $11{,}0 - 9{,}9 = 1{,}1$ CC.

100 000 Theile Wasser enthalten also:

$1{,}1 \times 0{,}19 = 0{,}209$ Theile salpetrige Säure (N_2O_3).

3) 100 CC. Wasser Nr. XVI., mit 12 CC. $^1/_{100}$ normaler Chamäleonlösung, 5 CC. verdünnter Schwefelsäure und darauf mit 10 CC. Eisenoxydullösung versetzt, gebrauchten zur abermaligen schwachen Röthung noch 7,4 CC. $^1/_{100}$ normaler Chamäleonlösung. 10 CC. der Eisenoxydullösung entsprachen 9,9 CC. $^1/_{100}$ normaler Chamäleonlösung.

$12 + 7{,}4 = 19{,}4$ CC. $19{,}4 - 9{,}9 = 9{,}5$ CC.

100 000 Theile Wasser enthalten also:

$9{,}5 \times 0{,}19 = 1{,}805$ Theile salpetrige Säure (N_2O_3).

Bemerkungen zu den beiden verschiedenen Bestimmungen der salpetrigen Säure.

Die sich in einem natürlichen Wasser findende salpetrige Säure ist fast immer das Product eines Verwesungsprocesses organischer Substanzen und kommt darin mit letzteren meistens zusammen vor; sie wird vorzüglich zu dem Zwecke in dem Wasser aufgesucht und ihrer Menge nach bestimmt, um einen Anhaltspunkt mehr für die Beurtheilung der Verunreinigung desselben zu gewinnen. Es ist daher von grösster Wichtigkeit, zu wissen, ob und in wiefern organische Substanzen störend bei der Bestimmung der salpetrigen Säure einwirken,

ob und in wiefern sie also die Resultate der dazu angewandten Methoden beeinflussen.

Um zur Klarstellung dieser Verhältnisse beizutragen, haben auch wir einige Versuche angestellt, welche wir hierunter folgen lassen.

Mit Hülfe einer reinen Kaliumnitritlösung von bestimmtem Gehalt (aus krystallisirtem Silbernitrit bereitet), einer Caramellösung, welche die 1 Grm. Rohrzucker entsprechende Menge Caramel zum Liter gelöst enthielt, einer Harnlösung, welche aus gleichen Theilen eines normalen Menschenharns und destillirten Wassers bestand, und einer Eiweisslösung, welche man durch Auflösen des Eiweisses eines Hühnereies in 1 Liter destillirten Wassers erhalten hatte, wurden, nachdem man in den drei zuletzt genannten Lösungen die Abwesenheit jeder Spur von salpetriger Säure nachgewiesen hatte, reine und verunreinigte Nitritlösungen, welche bestimmte und bekannte Mengen von salpetriger Säure und letztere auch von den organischen Verunreinigungen enthielten, dargestellt und nach den beiden verschiedenen Methoden untersucht.

Bei der vergleichenden Prüfung dieser Lösungen nach dem Verfahren von Trommsdorf ergaben sich die folgenden Resultate:

I.

Reine Lösungen.

100 CC. enthielten Mllgr. N_2O_3.	Die Reaction trat deutlich ein nach:	Die Flüssigkeit erschien in 12—15 Cm. dicken Schichten undurchsichtig nach:
0,005	50 Minuten	nicht beobachtet
0,01	40 „	„ „
0,02	18—20 „	60—70 Minuten
0,03	14 „	40 „
0,04	8—10 „	30 „

II.

Verunreinigte Lösungen.

100 CC. enthielten Mllgr. N_2O_3.	CC. Caramellösung.	Die Reaction trat deutlich ein nach:	Die Flüssigkeit erschien in 12—15 Cm. dicken Schichten undurchsichtig nach:
0,005	2	keine Reaction	—
0,01	2	„ „	—
0,02	2	40—45 Minuten	nicht beobachtet
0,03	2	25—30 „	„ „
0,04	2	14 „	35—40 Minuten.

III.

Verunreinigte Lösungen.

100 CC. enthielten Mllgr. N_2O_3.	CC. Harnlösung.	Die Reaction trat deutlich ein nach:	Die Flüssigkeit erschien in 12—15 Cm. dicken Schichten undurchsichtig nach:
0,005	2	keine Reaction	—
0,01	2	„ „	—
0,02	2	70 Minuten	nicht beobachtet
0,03	2	45—50 „	„ „
0,04	2	35—40 „	„ „

Da, wo ein Undurchsichtigwerden der Flüssigkeit nicht beobachtet wurde, trat dieses entweder gar nicht oder erst nach Verlauf mehrerer Stunden ein.

Aus den obigen Beobachtungen geht hervor, dass fremde organische Substanzen sehr wohl im Stande sind, die Reaction sehr kleiner Quantitäten gleichzeitig vorhandener salpetriger Säure auf Zinkjodidstärkelösung zu verhindern oder erheblich abzuschwächen; die in einem solchen Falle nach Trommsdorf ermittelten Werthe sind daher zu niedrige. Ein nachtheiliger Einfluss der organischen Substanzen macht sich jedoch nur dann bemerklich, wenn sie in grösserer Menge in der zur Prüfung verwandten Wasserprobe zugegen sind und wird selbstverständlich fast vollständig beseitigt, wenn der Gehalt des verunreinigten Wassers an salpetriger Säure ein so grosser ist, dass man das ursprüngliche Wasser für die Zwecke des Versuches stark mit destillirtem Wasser verdünnen muss.

Die Empfindlichkeit der Jodstärkereaction lässt sich etwas dadurch steigern, dass man die anzuwendende Stärkelösung mit grösseren Mengen von Zinkjodid versetzt, aber die Reinheit der Farbe wird dadurch beeinträchtigt; es empfiehlt sich daher, in Bezug hierauf streng an dem in einem späteren Capitel (Bereitung der Reagentien etc.) angegebenen Verhältnisse festzuhalten.

Die Methode von Trommsdorf eignet sich trotz der angeführten Mängel besonders zu der Bestimmung minimaler Quantitäten salpetriger Säure (von Million- und Zehnmilliontheilen); grössere Mengen dieser Säure lassen sich auf gleiche Weise nicht mit derselben Sicherheit ermitteln, weil man den Versuch in einem solchen Falle nur mit einer ausserordentlich stark verdünnten Wasserprobe anstellen kann und daher jeden bei der Prüfung derselben gemachten geringen Beobachtungsfehler durch Multiplication mit dem Verdünnungscoefficienten zu bedeutend vergrössert.

Enthalten 100 CC. des zu prüfenden Wassers mehr als 1 Mllgr. salpetrige Säure, so führt man die Bestimmung derselben besser nach der Methode von Feldhausen-Kubel aus, durch welche jedoch geringere Mengen als 0,1 — 0,2 Mllgr. salpetrige Säure in 100 CC. Wasser nicht mehr ermittelt werden können.

Bei der vergleichenden Prüfung mehrerer, wie oben beschrieben, bereiteter Nitritlösungen nach dem Verfahren von Feldhausen-Kubel wurden die folgenden Resultate erhalten:

Lösung enthaltend in 100 CC.		Zur Oxydation verwandte CC. $^{1}/_{100}$ n. Chamäleonlösung.	In 100 CC. gefundene Mllgr. N_2O_3.	= Procente der vorhand. N_2O_3.
Organische Verunreinigungen.	Mllgr. N_2O_3.			
—	1,254	6,6	1,254	**100,0**
10 CC. Caramellösung . .	1,254	6,76	1,284	**102,3**
5 „ „ . .	1,254	6,58	1,250	**99,7**
10 „ „ . .	0,627	3,63	0,689	**109,8**
5 „ „ . .	0,627	3,43	0,651	**103,8**
2 CC. Eiweisslösung . .	1,254	6,35	1,206	**96,2**
2 CC. Harnlösung . . .	1,254	6,35	1,206	**96,2**
2 „ „ . .	0,627	3,30	0,627	**100,0**

Die angeführten CC. Chamäleonlösung sind Mittelzahlen aus 6 Versuchen, bei denen sich durch verschieden schnelles Arbeiten Differenzen bis zu 0,2 CC. (entsprechend 0,038 Mllgr. N_2O_3) herausstellten.

Wie ersichtlich, ist die Uebereinstimmung der wirklich vorhandenen mit den durch die Methode von Feldhausen-Kubel ermittelten Mengen salpetriger Säure eine nahezu vollständige und nur in wenigen Fällen haben auch die anwesenden organischen Substanzen eine geringe reducirende Wirkung auf die Chamäleonlösung ausgeübt und dadurch eine fälschliche Erhöhung des Resultats veranlasst, welche jedoch ihrer Kleinheit halber vernachlässigt werden darf.

Die vorstehenden Versuche bestätigen daher den von uns schon bei der Beschreibung der Feldhausen-Kubel'schen Methode in Bezug hierauf gethanen Ausspruch.

Wie aus einem späteren Capitel (Bereitung der Reagentien und titrirten Lösungen) ersichtlich sein wird, wendet man die letztere Methode mit Vortheil an, um die für das Trommsdorf'sche Verfahren erforderliche Nitritlösung von bestimmtem Gehalt aus

dem Kaliumnitrit des Handels darzustellen und um den leicht veränderlichen Titre dieser Lösung zu controliren.

Die Methoden von Trommsdorf und Feldhausen-Kubel sind nicht gleichwerthige, sondern ergänzen einander und lassen daher keinen ungezwungenen Vergleich zu. Trotzdem stellen wir im Folgenden einige Zahlen zusammen, welche bei der Untersuchung von drei verunreinigten Nitritlösungen nach den beiden verschiedenen Methoden erhalten wurden; die Lösungen sind von einem von uns bereitet und von Herrn Reymann im chemischen Universitäts-Laboratorium zu Berlin untersucht worden.

Lösung enthaltend in 100 CC.		Nach Trommsdorf gef. Mllgr. N_2O_3.	= Procente der vorhand. N_2O_3.	Nach Feldhausen-Kubel gef. Mllgr. N_2O_3.	= Procente der vorhand. N_2O_3.
Verunreinigungen.	Mllgr. N_2O_3.				
2 CC. Caramellösung .	**2,508**	2,500	**99,6**	2,432	**96,9**
2 CC. Harnlösung . .	**4,103**	3,800	**92,6**	3,933	**95,9**
1,6 CC. Eiweisslösung .	**3,625**	3,600	**99,3**	3,629	**100,1**

Bei den Versuchen nach Trommsdorf wurde 1 CC. der obigen Lösungen mit salpetrigsäurefreiem destillirtem Wasser zu 100 CC. verdünnt.

Die durch die verschiedenen Methoden gewonnenen Resultate stimmen nahezu untereinander und mit der Wirklichkeit überein und zeigen, welchen Grad von Genauigkeit man auch bei der Bestimmung verhältnissmässig grösserer Mengen salpetriger Säure mittelst des colorimetrischen Verfahrens erreichen kann; aber man muss mit sehr genauen Messinstrumenten arbeiten und einige Uebung im Erkennen der Farbenreaction haben, wenn man dabei grössere Fehler vermeiden will.

Die in einem Wasser vorhandene salpetrige Säure wird, wenn man die Bestimmung der Salpetersäure darin nach Schulze oder Reichardt ausführt, als Salpetersäure gefunden, man muss daher von den, durch die Methoden dieser Forscher ermittelten Resultaten für jeden gefundenen Theil salpetrige Säure 1,421 Theile Salpetersäure in Abzug bringen.

Wie Salpetersäure, so wirkt auch salpetrige Säure oxydirend auf Indigolösung ein; ein Theil salpetrige Säure entfärbt allerdings weniger Indigo als ein Theil Salpetersäure, weil die Menge des für

die Oxydation verfügbaren Sauerstoffs im ersten Falle geringer ist als im zweiten. Struve[1]) hat auf dieses Verhalten bereits aufmerksam gemacht; dasselbe kommt bei der Salpetersäurebestimmung nach Marx-Trommsdorf in Frage.

Nach meinen bisherigen Beobachtungen begeht man keinen bedeutenden Fehler, wenn man für jeden gefundenen Theil salpetrige Säure 0,473 Theile Salpetersäure von dem Resultate der Marx'-Trommsdorf'schen Methode abzieht.

IX. Bestimmungen des Ammoniaks.

Das Ammoniak wird aus seinen Verbindungen durch die Hydrate und Carbonate der Alkalimetalle in Freiheit gesetzt und ist vor diesen, wie vor allen analogen basischen Metallverbindungen durch seine Flüchtigkeit ausgezeichnet. Man isolirt es daher gewöhnlich durch Destillation und bestimmt es im Destillat entweder gewichtsanalytisch als Ammoniumplatinchlorid oder bequemer volumetrisch durch Titriren mit $^1/_{10}$ oder $^1/_{20}$ normaler Säure.

Das Ammoniak gelangt in den meisten Fällen als Zersetzungsproduct stickstoffhaltiger organischer Substanzen in das Wasser und wird vornehmlich zu dem Zwecke darin aufgesucht und seiner Menge nach bestimmt, um einen Anhaltspunkt mehr für die Beurtheilung der Verunreinigung des Wassers zu gewinnen.

Gewöhnlich enthalten selbst stark verunreinigte Wasser nur sehr geringe Mengen von Ammoniak; will man derartig verdünnte Lösungen dieses Körpers auf die soeben erwähnte Weise untersuchen, so muss man sie vorher bedeutend concentriren. Dieses kann theilweise durch eine rationell geleitete Destillation geschehen; freies Ammoniak verflüchtigt sich dabei mit den zuerst übergehenden Wasserdämpfen und wenn man sehr verdünnte und mit Alkali versetzte Ammoniaksalzlösungen nur zur Hälfte oder zu zwei Dritteln abdestillirt, so darf man mit Sicherheit darauf rechnen,

[1]) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1872, 25.

der alkalischen Quecksilberkaliumjodidlösung einen Niederschlag geben, in der für die Bestimmung anzuwendenden Flüssigkeit nicht vorhanden sein; aus diesem Grunde versetzt man das auf Ammoniak zu prüfende Wasser zuvor mit kleinen Mengen von Natriumcarbonat- und Natriumhydratlösung, wodurch die soeben genannten Salze zersetzt und die Erdalkalimetalle, wie das Magnesium als unlösliche Carbonate abgeschieden werden.

Die angewandten Lösungen von Natriumcarbonat und Natriumhydrat müssen rein und namentlich frei von jeder Spur von Ammoniak sein.

Man ruft darauf die Farbenreaction in einer bestimmten Menge des von dem Niederschlage am besten durch Decantiren getrennten ammoniakhaltigen Wassers mit Hülfe von Nessler's Reagens hervor und stellt genau unter den nämlichen Bedingungen in der gleichen Quantität ammoniakfreien destillirten Wassers, welcher man zuvor eine genügende Menge einer Ammoniaksalzlösung von bestimmtem Gehalt zugesetzt hat, denselben Farbenton her. Aus den verbrauchten CC. der Ammoniaksalzlösung ergiebt sich direct der Gehalt des geprüften Wassers an Ammoniak.

Wie die Jodstärkereaction zu der Bestimmung der salpetrigen Säure, so ist auch die Nessler'sche Reaction gerade ihrer ausserordentlichen Schärfe wegen zu der colorimetrischen Bestimmung des Ammoniaks nur im beschränkten Maasse zu verwenden. Einzelne Farbentöne sind in letzterem Falle am besten erkennbar, wenn der Ammoniakgehalt der zu prüfenden Lösung zwischen fünf hundert Milliontheilen und einem Milliontheil schwankt. Durch einige Uebung kann man allerdings dahin gelangen, auch einen, zwei, drei etc. Hundertmilliontheile Ammoniak zu erkennen, doch ist die quantitative Bestimmung so kleiner Mengen stets problematisch. Enthält ein Wasser mehr als einen Milliontheil Ammoniak, so erscheint die Flüssigkeit nach dem Zusatze von Nessler's Reagens so intensiv gefärbt, dass man geringe Farbenunterschiede nicht mehr wahrnehmen kann. Quantitative Bestimmungen des Ammoniaks können daher nur dann direct nach der Methode von Frankland und Armstrong ausgeführt werden, wenn der Ammoniakgehalt der zu prüfenden Flüssigkeit die angegebenen Grenzen (0,005 Mllgr. bis 0,1 Mllgr. in 100 CC.) nach keiner Seite hin überschreitet; innerhalb derselben erkennt man jedoch unschwer Farbenunterschiede, welche von einem Mehr- oder Mindergehalt von einem Hundertmilliontheil Ammoniak herrühren. Lösungen, welche mehr als einen Milliontheil Ammoniak (0,1 Mllgr. in 100 CC.) enthalten, müssen für die Zwecke des Versuches entsprechend verdünnt werden.

Die Ausführung der Bestimmung geschieht zweckmässig in folgender Weise:

Man vermischt 300 CC. des zu prüfenden Wassers in einem hohen, engen, mit Glasstöpsel verschliessbaren Cylinder mit 2 CC. Natriumcarbonatlösung (Sodalösung) und 1 CC. Natriumhydratlösung (Aetznatronlösung), setzt den Stöpsel auf, schüttelt um und stellt das Ganze bei Seite, damit ein etwa gebildeter Niederschlag sich absetze. Eine anfangs voluminöse Fällung (Erdalkalicarbonate und Magnesiumcarbonat) wird nach einiger Zeit krystallinisch und bildet nach mehrstündigem Stehen eine dünne Schicht am Boden der Flüssigkeit; die letztere ist danach meist so vollständig geklärt, dass man sie von dem Niederschlage durch Decantiren trennen kann. Ist die Filtration nicht zu umgehen, so wendet man dazu Filtrirpapier an, welches zuvor durch Auswaschen von etwa vorhandenem Ammoniak befreit worden ist.

Man bringt darauf 100 CC. des so vorbereiteten ammoniakhaltigen Wassers in einen hohen, engen Cylinder von farblosem Glase, in welchem diese Flüssigkeitsmenge eine 18—20 Cm. hohe Schicht einnimmt, vermischt mit 1 CC. Nessler'scher Lösung und beobachtet die dadurch erzeugte Reaction. Erscheint die Flüssigkeit roth oder dunkelrothgelb gefärbt, so ist ein weiterer Theil des von den Erdalkaliverbindungen etc. befreiten Wassers zur Anstellung eines definitiven Versuches mit ammoniakfreiem destillirtem Wasser in einem bestimmten Verhältnisse (5, 10, 20, 25, 50 CC. zu 100 CC.) so weit zu verdünnen, dass 1 CC. Nessler'scher Lösung in 100 CC. des verdünnten Wassers eine nur hellgelbe bis mittelgelbe Färbung hervorruft. Im anderen Falle operirt man mit der obigen Probe weiter.

Schon vorher hat man in 4 farblosen Glascylindern von genau derselben Weite je 100 CC. ammoniakfreies destillirtes Wasser mit 0,2 bis 2 CC. einer Salmiaklösung, von welcher jeder CC. 0,05 Mllgr. Ammoniak enthält, vermischt und darauf 1 CC. Quecksilberkaliumjodidlösung hinzugefügt. Die in den Cylindern befindlichen verschieden gefärbten Flüssigkeiten dienen zum Vergleiche mit der durch Nessler's Reagens gefärbten Wasserprobe. Man erfährt dadurch zunächst die engeren Grenzen, innerhalb welcher der Ammoniakgehalt des Wassers liegt.

Die Färbungen vergleicht man einige Minuten nach eingetretener Reaction; man stellt zu diesem Zwecke den mit dem zu prüfenden Wasser gefüllten Cylinder neben einen der Vergleichscylinder und sieht von oben durch die hohen Flüssigkeitssäulen auf ein untergelegtes Stück weisses Papier.

100 CC. Wasser müssen die bei den Versuchen gebrauchten Cylinder genau bis zu gleicher Höhe anfüllen; auch ist es nothwendig, dass die Temperatur des zu prüfenden Wassers möglichst dieselbe sei wie die der Vergleichsflüssigkeiten.

Durch einige Male wiederholte Versuche, bei denen man stets 100 CC. ammoniakfreies destillirtes Wasser je nach dem Ausfall des ersten Versuches mit verschiedenen Mengen der Salmiaklösung von bestimmtem Gehalt und danach mit 1 CC. Nessler'scher Lösung vermischt, gelingt es, in einer der Vergleichsflüssigkeiten genau denselben Farbenton wie in der Wasserprobe herzustellen, der Ammoniakgehalt beider ist in diesem Falle der nämliche.

Die Salmiaklösung muss stets vor der Quecksilberkaliumjodidlösung zu dem destillirten Wasser gesetzt werden, auch darf man einer Ammoniaklösung, welche schon von letzterem Reagens enthält, nicht neue Mengen der Salmiaklösung hinzufügen, da sonst eine Trübung entsteht.

Die durch Quecksilberkaliumjodid in stark verdünnten Ammoniaklösungen erzeugte Färbung verändert sich nicht wesentlich während mehrerer Stunden, wenn man die Cylinder mit Glasplatten gut verschlossen hält; man braucht daher die Reaction in dem zu prüfenden Wasser nur einmal und nicht stets von Neuem mit der in der Vergleichsflüssigkeit hervorzurufen; auch kann man die oben erwähnten vier verschieden gefärbten Lösungen zu mehreren schnell nacheinander auszuführenden Bestimmungen benutzen.

Beispiele.

1) 10 CC. von den störend wirkenden Verbindungen befreites Wasser Nr. I., mit ammoniakfreiem destillirtem Wasser zu 100 CC. verdünnt, zeigten nach dem Versetzen mit 1 CC. Nessler'scher Lösung genau denselben Farbenton wie unter gleichen Bedingungen 100 CC. ammoniakfreies destillirtes Wasser, welches man zuvor mit 0,9 CC. der obigen Salmiaklösung (1 CC. = 0,05 Mllgr. Ammoniak) vermischt hatte.

100000 Theile Wasser enthalten also:

$0{,}9 \times 0{,}05 = 0{,}045 \times 10 = 0{,}45$ Theile Ammoniak.

2) 50 CC. von den störend wirkenden Verbindungen befreites Wasser Nr. IV., mit ammoniakfreiem destillirtem Wasser zu 100 CC. verdünnt, zeigten nach dem Versetzen mit 1 CC. Nessler'scher Lösung genau denselben Farbenton wie unter gleichen Bedingungen 100 CC. ammoniakfreies destillirtes Wasser, welches man vorher mit 2 CC. der obigen Salmiaklösung vermischt hatte.

100 000 Theile Wasser enthalten also:

$2 \times 0,05 = 0,1 \times 2 = 0,2$ Theile Ammoniak.

2. Methode von Fleck.

Nach diesem Verfahren werden die in dem zu prüfenden Wasser vorhandenen Ammoniaksalze durch alkalische Quecksilberkaliumjodidlösung zu Diquecksilberammoniumjodid ($N\,Hg_2\,J + H_2\,O$) zersetzt. Die letztere Verbindung ist unlöslich und scheidet sich schnell ab, wenn durch das hinzugefügte Reagens in dem Wasser gleichzeitig Erdalkali- oder Magnesiumsalze gefällt werden. Damit dies stets geschehe, vermischt man das Wasser vorher mit einer kleinen Menge von Magnesiumsulfatlösung. Die in dem Niederschlage enthaltene Quecksilberverbindung wird mit Hülfe von Natriumhyposulfit (unterschwefligsaurem Natrium) in Lösung gebracht und das gelöste Quecksilber durch Titriren mit Schwefelleberlösung bestimmt.

Durch letztere wird das Quecksilber aus den Lösungen seiner Salze als Schwefelquecksilber gefällt; die Endreaction erkennt man mittelst Bleipapiers (Papier mit Bleiacetatlösung getränkt und danach getrocknet), auf welches man von Zeit zu Zeit eine geringe Probe der Versuchsflüssigkeit tropft und welches an der Auffallstelle des Tropfens gebräunt wird, sobald dieser die kleinste Menge unzersetzter Schwefelleberlösung enthält.

Da Diquecksilberammoniumjodid auf je 4 Aequivalente Quecksilber 1 Aequivalent Stickstoff enthält, da also 4 Aequivalente oder 2 Atome Quecksilber 1 Molekul Ammoniak entsprechen, so ergiebt sich aus dem gefundenen Quecksilber leicht die in der zur Prüfung verwandten Wasserprobe vorhandene Menge Ammoniak.

Die Ausführung der Bestimmung geschieht zweckmässig in folgender Weise:

Man versetzt etwa 100 CC. des zu prüfenden Wassers direct mit 1 CC. Nessler'scher Lösung und beobachtet die dadurch eintretende Reaction. Erscheint die Flüssigkeit tief roth gefärbt oder entsteht ein dunkelrother Niederschlag, so verwendet man 200 CC.; erscheint sie dagegen nur gelb oder gelbroth gefärbt oder entsteht eine nur wenig gefärbte Fällung, so verwendet man 300—800 CC. des zu prüfenden Wassers zu einer Bestimmung.

Man misst die eine oder andere Menge mit einer wohlgereinigten Pipette oder Maassflasche ab, bringt sie in einen hohen, am geeignetesten mit Glasstöpsel verschliessbaren Cylinder und vermischt

sie je nach ihrem kleineren oder grösseren Volum mit 0,5—1 CC. der Magnesiumsulfatlösung (Bittersalzlösung 1:10). Für je 100 CC. Wasser fügt man ausserdem noch 2 CC. Nessler'scher Lösung hinzu, schüttelt gehörig um und lässt das Ganze bis zur vollendeten Klärung ruhig stehen. Bisweilen scheidet sich der entstandene flockige Niederschlag theilweise an den senkrechten Glaswandungen ab, ist jedoch durch schwaches Rütteln des Gefässes leicht davon zu trennen und setzt sich dann schnell und vollständig zu Boden.

Man hat stets solche Mengen des Wassers zur Prüfung zu verwenden, dass der Niederschlag eine deutlich rothe Farbe besitzt.

Man giesst oder hebt die klare Flüssigkeit vorsichtig von dem Niederschlage ab, so weit dies möglich ist, ohne einen Verlust an letzterem zu erleiden, und trennt den Niederschlag von der noch übrig bleibenden Flüssigkeit durch Filtriren. Je länger man die Flüssigkeit in Ruhe lässt, desto fester setzt sich der Niederschlag zusammen, desto mehr Wasser kann man abgiessen und desto mehr Zeit spart man beim Filtriren. Das letztere muss in einer von Ammoniak und Schwefelwasserstoff freien Atmosphäre geschehen; auch hält man den Trichter, so lange dies angeht, mit einer Glasplatte bedeckt. Der Niederschlag wird mit kaltem ammoniakfreiem destillirtem Wasser gewaschen, bis die abtropfende Flüssigkeit nicht mehr alkalisch reagirt; diese Operation geht schnell von Statten, wenn man in eine Flasche filtrirt, aus welcher die Luft gleichzeitig mit Hülfe einer kleinen Wasserluftpumpe entfernt wird. Man versieht in diesem Falle den unteren inneren Theil des Trichters mit einem kleinen Platinconus und achtet besonders darauf, dass der obere Theil des befeuchteten Filters sich dicht an die Wandungen des Trichters anlege. Ist das Auswaschen beendigt, so entfernt man die Waschwasser aus der Flasche oder dem Becherglase, spült diese gut aus oder stellt ein neues wohl gereinigtes Gefäss unter den Trichter. Darauf übergiesst man dessen noch nassen Inhalt bis an den Rand des Filters mit einer Lösung von Natriumhyposulfit (unterschwefligsaurem Natrium 1 : 8), welches letztere die vorhandene Quecksilberverbindung auflöst und den rothen Niederschlag daher nach wenigen Minuten entfärbt. Die Lösung fliesst filtrirt in das untergestellte Gefäss ab, während die mitgefällten Erdalkalicarbonate, wie auch das Magnesiumhydrat als geringe weisse Masse auf dem Filter zurückbleiben. Man wäscht, nachdem die Flüssigkeit vollständig abgelaufen ist, zuerst mit einer neuen Menge von Natriumhyposulfitlösung, später mit destillirtem Wasser aus und fährt damit fort, bis das Volum des Filtrats etwa 100 CC., höchstens 150 CC. beträgt. Um die Menge des darin enthaltenen Quecksilbers zu bestimmen, lässt

man aus einer Bürette titrirte Schwefelleberlösung hinzufliessen, deren Titre so gestellt ist, dass 100 CC. zur Fällung von 0,5 bis 0,6 Grm. Quecksilber genügen. Der dadurch zuerst erzeugte Niederschlag ist flockig, die Flüssigkeit gelblich getrübt. In dem Maasse, als die Zersetzung der gelösten Quecksilberverbindung sich ihrem Ende nähert, nimmt der Niederschlag eine mehr schwarze Farbe an und wird körniger, zumal bei recht fleissigem Umrühren mit einem Glasstabe; die Flüssigkeit klärt sich schneller und wird zuletzt durchsichtig und farblos. Sobald diese Erscheinungen die nahezu beendigte Reaction anzeigen, unterbricht man das Zusetzen der Schwefelleberlösung, rührt tüchtig um, lässt kurze Zeit absetzen und bringt einen Tropfen der über dem Niederschlage befindlichen möglichst geklärten Flüssigkeit auf Bleipapier. Bleibt die Farbe des letzteren vollständig unverändert, so lässt man vorsichtig weitere Mengen der Schwefelleberlösung hinzufliessen, indem man die eben erwähnte Probe nach dem Zusatz weniger Tropfen stets wiederholt, bis ein Tropfen der Versuchsflüssigkeit, auf Bleipapier gebracht, einen wenig bräunlich geränderten Ring erzeugt. In dem Inneren desselben liegen gewöhnlich schwarze Körnchen von Schwefelquecksilber; dieselben können nicht wohl zu einer Täuschung Veranlassung geben, da sie auf der Papierfaser liegen, während bei der besprochenen Reaction die Papierfaser selbst an der Aussenseite des Ringes gefärbt ist. Die Anwendung einer Loupe erleichtert die Beobachtung der Erscheinung wesentlich. Sollte sofort eine starke Färbung des Ringes eintreten, so ist der Ueberschuss an dem Schwefelreagens zu gross, die Flüssigkeit nicht farblos, sondern gelblich gefärbt; man kann in diesem Falle mit der Quecksilberchloridlösung (Sublimatlösung), auf welche man die obige Schwefelleberlösung gestellt hat, zurücktitriren; indess lässt einige Uebung und die genaue Beobachtung der angegebenen Vorsichtsmaassregeln das Eintreten der Endreaction nicht übersehen.

Aus den verbrauchten CC. der Schwefelleberlösung berechnet man zunächst die in der Versuchsflüssigkeit vorhandenen Mllgr. Quecksilber; multiplicirt man dieselben mit 0,0425 und dividirt man sie durch die Anzahl „100 CC. Wasser", welche zum Versuche verwandt worden ist, so erfährt man die in 100 000 Theilen Wasser vorkommenden Theile Ammoniak.

Beispiele.

100 CC. der zu den folgenden Versuchen angewandten Schwefelleberlösung zeigten 677,7 Mllgr. Quecksilber an.

1 CC. entsprach also 6,777 Mllgr. Quecksilber und 6,777 × 0,0425 Mllgr. Ammoniak.

1) 200 CC. Wasser Nr. I. wurden mit 0,5 CC. Magnesiumsulfatlösung und 4 CC. Nessler'scher Lösung versetzt; die in dem entstandenen Niederschlage enthaltene Quecksilberverbindung brachte man mit Hülfe von Natriumhyposulfit in Lösung; das Filtrat gebrauchte 3,4 CC. der obigen Schwefelleberlösung zur schwachen Bräunung des Bleipapiers.

$3{,}4 \times 6{,}777 = 23{,}042 \times 0{,}0425 = 0{,}979$ Mllgr. Ammoniak.

100 000 Theile Wasser enthalten also:

$$\frac{0{,}979}{2} = 0{,}489 \text{ Theile Ammoniak.}$$

2) 400 CC. Wasser Nr. IV. wurden mit 1 CC. Magnesiumsulfatlösung und 8 CC. Nessler'scher Lösung versetzt; die in dem entstandenen Niederschlage enthaltene Quecksilberverbindung brachte man mit Hülfe von Natriumhyposulfit in Lösung; das Filtrat gebrauchte 2,6 CC. der obigen Schwefelleberlösung zur schwachen Bräunung des Bleipapiers.

$2{,}6 \times 6{,}777 = 17{,}62 \times 0{,}0425 = 0{,}748$ Mllgr. Ammoniak.

100 000 Theile Wasser enthalten also:

$$\frac{0{,}748}{4} = 0{,}187 \text{ Theile Ammoniak.}$$

3. Methode von Miller.

Nach derselben wird das Ammoniak durch Destillation des mit Natriumcarbonat (Soda) versetzten Wassers isolirt und im Destillat auf vergleichend colorimetrischem Wege bestimmt.

Die zweckmässige Ausführung eines Versuches geschieht in folgender Weise:

Man bringt etwa 100 CC. des zu prüfenden Wassers in einen engen Cylinder von farblosem Glase, in welchem diese Flüssigkeitsmenge eine 18—20 Cm. hohe Schicht einnimmt, setzt 1 CC. Nessler'scher Lösung hinzu und beobachtet die dadurch eintretende Reaction. Erscheint die Flüssigkeit erst nach 5—6 Minuten schwach gelb gefärbt oder entsteht eine nur wenig gefärbte Fällung oder Trübung, so verwendet man 500 CC. Wasser direct zu einer Bestimmung, tritt dagegen sofort eine deutlich gelbe oder gar rothgelbe Färbung

ein oder besitzt ein etwa entstandener Niederschlag eine deutlich rothe Farbe, so misst man nur 200 bis 50 CC. des zu prüfenden Wassers ab, um dieselben danach mit ammoniakfreiem destillirtem Wasser auf 400 bis 500 CC. aufzufüllen.

Das verdünnte oder unverdünnte ammoniakhaltige Wasser bringt man in eine wohlgereinigte, tubulirte Retorte, deren Tubus mit einem Glasstöpsel verschliessbar ist. Das Wasser muss dieselbe zu mindestens zwei Drittheilen anfüllen. Der Hals der Retorte ist ausgezogen und an dieser Stelle in stumpfem Winkel nach unten gebogen, der verengte Theil des Halses wird mittelst eines durchbohrten, gut ausgewaschenen Korkes mit einem Liebig'schen Glaskühler verbunden. Der zusammengestellte Apparat besteht also aus einer aufwärts gerichteten Retorte und einem absteigenden Kühler; durch diese Anordnung wird ein etwaiges Ueberspritzen der Flüssigkeit beim Destilliren vermieden. Man setzt 3 CC. ammoniakfreie Natriumcarbonatlösung (Sodalösung) hinzu und destillirt so schnell als möglich, indem man die Retorte direct mit der Flamme eines Dreibrenners erhitzt. Um ein Zerspringen der Retorte zu verhüten, bewegt man die Flamme im Anfang hin und her und entfernt von Zeit zu Zeit das an den kalten Aussenflächen der Retorte condensirte Wasser mit einem Tuche. Das Destillat wird in drei engen Cylindern von farblosem Glase aufgefangen, welche durch 100 CC. Wasser bis zu gleicher Höhe (16—18 Cm.) angefüllt werden und welche an dieser Stelle mit einer Marke versehen sind. Sobald der erste Cylinder bis zur Marke vollgelaufen ist, vertauscht man ihn mit dem zweiten und stellt ihn, mit einer Glasplatte wohlbedeckt, vorläufig bei Seite. Ebenso verfährt man mit dem zweiten Cylinder und füllt schliesslich auch den dritten Cylinder. Der gesammte Ammoniakgehalt des geprüften Wassers ist gewöhnlich in den zuerst übergegangenen 200 CC. des Destillats enthalten, nur sehr selten findet man auch in den dritten 100 CC. noch Spuren dieses Körpers. Man versetzt jeden der drei Cylinder mit 1 CC. Nessler'scher Lösung, schüttelt um und stellt die dadurch eintretenden Färbungen auch in drei anderen mit ammoniakfreiem destillirtem Wasser bis zu gleicher Höhe gefüllten Cylindern her, indem man genau in der Weise, wie dies bei der Methode von Frankland und Armstrong beschrieben worden ist, eine Salmiaklösung von bestimmtem Gehalt und danach 1 CC. Nessler'scher Lösung hinzufügt. Bei dem Vergleiche ist darauf zu achten, dass die Vergleichsflüssigkeiten und die zu untersuchenden Destillate dieselbe Temperatur haben. Aus den verbrauchten CC. der Salmiaklösung ergeben sich die in der geprüften Wasserprobe enthaltenen Mllgr.

Ammoniak. Dividirt man dieselben durch die Anzahl 100 CC. Wasser, welche zu dem Versuche verwandt worden ist, so erfährt man die in 100 000 Theilen Wasser vorkommenden Theile Ammoniak.

Wenn ein Wasser sehr viel Ammoniak enthält, kann, selbst wenn man nur 50 CC. desselben zu der Bestimmung anwendet, der Fall eintreten, dass der Ammoniakgehalt der zuerst übergegangenen 100 CC. des Destillats für die directe colorimetrische Bestimmung zu bedeutend ist. Man misst in diesem Falle einen Theil, 50 oder 20 CC., der in dem ersten Cylinder befindlichen Flüssigkeit ab, bringt ihn in einen anderen Cylinder, füllt mit ammoniakfreiem destillirtem Wasser bis zur Marke auf und führt die colorimetrische Probe in der verdünnten Ammoniaklösung aus. Schon früher wurde erwähnt, dass häufig Spuren von Ammoniak den Glasgefässen anhaften; man hat daher bei der Methode von Miller auf die Reinheit der anzuwendenden Gefässe besonders Acht zu geben. Es empfiehlt sich, die Destillation einmal mit völlig ammoniakfreiem Wasser auszuführen, damit man die Ueberzeugung gewinne, dass bei der Bestimmung nicht additionelle Mengen von Ammoniak von aussen hinzukommen.

Beispiele.

1) In 100 CC. Wasser Nr. I. verursachte 1 CC. Nessler'scher Lösung eine stark roth gefärbte Trübung.

50 CC. des Wassers wurden daher mit ammoniakfreiem destillirtem Wasser zu etwa 500 CC. verdünnt und nach dem Zusatz von 3 CC. Natriumcarbonatlösung destillirt. Das Destillat wurde zu je 100 CC. in drei Cylindern aufgefangen.

50 CC., aus dem ersten Cylinder entnommen und mit ammoniakfreiem destillirtem Wasser zu 100 CC. verdünnt, gaben nach dem Zusatz von 1 CC. Nessler'scher Lösung dieselbe Färbung, wie unter gleichen Bedingungen 100 CC. destillirtes Wasser, welches man zuvor mit 1,8 CC. der normalen Salmiaklösung (1 CC. = 0,05 Mllgr. Ammoniak) versetzt hatte. Der Ammoniakgehalt der zuerst übergegangenen 100 CC. des Destillats entsprach daher dem von 3,6 CC. der obigen Salmiaklösung.

Die nach dem Zusatz der Nessler'schen Lösung in der Flüssigkeit des zweiten Cylinders eintretende Färbung entsprach der unter gleichen Bedingungen durch 0,8 CC. der Salmiaklösung in 100 CC. destillirtem Wasser erzeugten Färbung.

Die Flüssigkeit im dritten Cylinder enthielt nicht mehr bestimmbare Spuren von Ammoniak.

In 50 CC. Wasser Nr. I. sind daher enthalten:

$$3,6 + 0,8 = 4,4 \times 0,05 = 0,22 \text{ Mllgr. Ammoniak.}$$

100 000 Theile Wasser enthalten also:

$$\frac{0,22}{0,5} = 0,44 \text{ Theile Ammoniak.}$$

2) In 100 CC. Wasser Nr. II. verursachte 1 CC. Nessler'sche Lösung eine kaum wahrnehmbare Reaction (Spuren von Ammoniak).

500 CC. des Wassers wurden daher unter Zusatz von 3 CC. Sodalösung destillirt. Das Destillat wurde zu je 100 CC. in 3 Cylindern aufgefangen; zu jedem derselben fügte man später 1 CC. Nessler'sche Lösung.

Die Färbung der Flüssigkeit im ersten Cylinder war dieselbe, wie die unter gleichen Bedingungen durch **0,4** CC. der obigen Salmiaklösung in 100 CC. destillirtem Wasser erzeugte.

Die in dem zweiten und dritten Cylinder befindlichen Flüssigkeiten gaben keine Reaction mehr.

500 CC. Wasser Nr. II. enthalten:

$$0,4 \times 0,05 = 0,02 \text{ Mllgr. Ammoniak.}$$

100 000 Theile Wasser enthalten also:

$$\frac{0,02}{5} = 0,004 \text{ Theile Ammoniak.}$$

3) In 100 CC. Wasser Nr. IV. erzeugte 1 CC. Nessler'sche Lösung eine sehr deutlich rothe Färbung.

50 CC. des Wassers wurden daher mit ammoniakfreiem destillirtem Wasser bis zu etwa 500 CC. verdünnt und unter Zusatz von 3 CC. Natriumcarbonatlösung destillirt. Das Destillat wurde zu je 100 CC. in 3 Cylindern aufgefangen; zu jedem derselben fügte man später 1 CC. Nessler'sche Lösung.

Die Färbung der Flüssigkeit im ersten Cylinder glich der von **1,6** CC. der obigen Salmiaklösung unter gleichen Bedingungen in 100 CC. destillirtem Wasser erzeugten.

Die Färbung der Flüssigkeit im zweiten Cylinder war dieselbe, wie die von **0,2** CC. der obigen Salmiaklösung hervorgebrachte.

In den zuletzt übergegangenen 100 CC. des Destillats trat keine Reaction ein.

50 CC. Wasser Nr. IV. enthalten:

$$1,6 + 0,2 = 1,8 \times 0,05 = 0,09 \text{ Mllgr. Ammoniak.}$$

100 000 Theile Wasser enthalten also:

$$\frac{0,09}{0,5} = 0,18 \text{ Theile Ammoniak.}$$

Bemerkungen zu den drei verschiedenen Bestimmungen des Ammoniaks.

Es kann gegen die allgemeine Anwendbarkeit der auf der Quecksilberkaliumjodidammoniakreaction beruhenden Methoden der Einwand erhoben werden, dass bei der Einwirkung von Nessler's Reagens auf organische Abkömmlinge des Ammoniaks, — Substanzen, welche in einem verunreinigten Wasser immerhin vorkommen können, — vielleicht ähnliche Erscheinungen, wie die früher für Ammoniak beschriebenen, eintreten werden.

Unsere bisher angestellten, dahin zielenden Versuche führen uns jedoch zu dem Schlusse, dass nur Ammoniak mit Nessler's Reagens die oben charakterisirte Reaction giebt. Ausser Ammoniak werden allerdings auch die mono- und trisubstituirten Ammoniake der Fettreihe durch alkalisches Quecksilberkaliumjodid gefällt, beide jedoch mit viel hellerer, letztere mit fast weisser Farbe; die disubstituirten und sehr hoch constituirten Ammoniake der Fettreihe, die Amine der aromatischen Reihe, Strychnin, Morphin, Chinin, reiner Harnstoff, frische Eiweisslösung geben dagegen in verdünnten Lösungen mit Nessler's Reagens weder einen Niederschlag, noch veranlassen sie irgend eine charakteristische Farbenreaction.

Ebenso wenig ist es uns gelungen, stickstofffreie organische oder anorganische Körper aufzufinden, welche in ähnlicher Weise wie Ammoniak auf Quecksilberkaliumjodid einwirken.

Sollten bei Anwendung der Methode von Fleck wirklich geringe Antheile von organischen Basen mitgefällt werden, so ist dies practisch ohne Belang, da letztere wie Ammoniak Stickstoff enthalten, wie diese Zersetzungsproducte höher constituirter, stickstoffhaltiger organischer Substanzen sind und da man die Ammoniakbestimmung im Wasser nur ausführt, um einen weiteren Anhaltspunkt für die quantitative Schätzung der darin vorkommenden leicht zersetzbaren organischen Stoffe zu gewinnen.

Schürmann[1]) hat gegen die oben beschriebenen colorimetrischen Methoden geltend gemacht, dass die bei dem Zusammentreffen von Ammoniak und Nessler'scher Lösung eintretende Farbenreaction durch gewisse Salze, wie Kaliumcyanid, Natriumhyposulfit, weniger leicht durch Kaliumjodid, Kaliumchlorid, Natriumchlorid, Ammoniumoxalat und Salmiak entweder beeinträchtigt oder ganz verhindert werde.

Nur einige dieser Salze (Natriumchlorid, Kaliumchlorid)

---

[1]) Journal f. pr. Chemie. Neue Folge, V. 374.

finden sich unter Umständen in dem natürlichen Wasser und dann in so geringer Menge, dass ihr Einfluss vernachlässigt werden darf. Die von Schürmann gegen die obigen Methoden vorgebrachten Gründe treffen daher bei Wasseruntersuchungen durchaus nicht zu.

Wichtiger ist eine Beobachtung von Nessler[1]); dieselbe constatirt, dass zwei Flüssigkeiten von gleichem Ammoniakgehalt durch dieselbe Menge des Reagens verschieden intensiv gefärbt werden, wenn sie ungleiche Temperaturen haben und verschiedene Mengen freien Alkalis enthalten.

Der erste Punkt verdient volle Beachtung, wir haben auf denselben an verschiedenen Stellen bereits aufmerksam gemacht; die Anwendung der colorimetrischen Methoden wird dadurch allerdings nicht gehindert, da es durch Einstellen der Gefässe in warmes oder kaltes Wasser leicht gelingt, die zu vergleichenden Flüssigkeiten vor Ausführung der Bestimmung auf eine gleiche Temperatur zu bringen.

Der Einfluss des freien Alkalis macht es fraglich, ob die Methode von Frankland und Armstrong, bei welcher das zu prüfende Wasser mit einer additionellen Menge von Natriumhydrat versetzt wird, absolut genaue Resultate liefert. Wir haben für die colorimetrischen Ammoniakproben die nach Hadow's Vorschrift bereitete stark alkalische Quecksilberkaliumjodidlösung empfohlen (Bereitung der Reagentien und titrirten Lösungen); bedient man sich derselben, so kann man zu einer von zwei Ammoniaklösungen von bestimmtem und gleichem Gehalt ohne Gefahr noch mehr freies Alkali setzen, als dies bei der Methode von Frankland und Armstrong geschieht, ohne dass bei dem nachherigen Zusatz des obigen Reagens verschiedene Färbungen der beiden Lösungen resultiren.

Von den verschiedenen Methoden zur Bestimmung des Ammoniaks im Wasser ist die von Frankland und Armstrong empfohlene unzweifelhaft die einfachste und bequemste; sie genügt vollständig, wenn man es, einen nur geringen Ammoniakgehalt stets vorausgesetzt, mit farblosen Wassern zu thun hat oder wenn gefärbte Wasser bei der Ausfällung der gelösten Erdalkalien etc. gleichzeitig entfärbt werden. Dies gelingt fast immer; bei lange fortgesetzten Versuchen haben wir nur sehr vereinzelt Gelegenheit gehabt, die entgegengesetzte Erscheinung zu beobachten.

Von verschiedenen Seiten ist darauf hingewiesen worden, dass vielleicht Antheile von Ammoniak in den durch Natriumcarbonat etc. erzeugten Niederschlag übergehen; unsere Versuche constatiren von Neuem, dass dies durchaus nicht der Fall ist.

---

[1]) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1868, 415.

Die Methode von Frankland und Armstrong, wie die von Miller, sind Minimalbestimmungen und theilen deren Fehler. Will man mit Hülfe derselben einen verhältnissmässig grösseren Ammoniakgehalt des Wassers ermitteln, so ist eine starke Verdünnung des letzteren mit ammoniakfreiem Wasser nothwendig; ein bei dem Versuche gemachter Beobachtungsfehler wird bedeutend multiplicirt und kann zu einem erheblich falschen Resultate Veranlassung geben.

In einem solchen Falle bedient man sich mit Vortheil des Verfahrens von Fleck, doch können durch dieses geringere Mengen als ein Milliontheil Ammoniak nicht wohl ermittelt werden.

Es ist eine bekannte Erscheinung, dass destillirtes Wasser fast immer Ammoniak enthält; die Bildung von Ammoniak (Ammoniumnitrit) beim Destilliren und Verdampfen des Wassers ist wiederholt discutirt worden und auch gegen die Miller'sche Methode geltend gemacht. Ohne auf diese Frage einzugehen, wollen wir nur feststellen, dass Ammoniak nicht nur auf diesem Wege, sondern auch als Verunreinigung der angewandten Destillationsgefässe und durch Einwirkung der in dem Wasser vorhandenen alkalischen Carbonate auf gleichzeitig gelöste stickstoffhaltige organische Stoffe in das Destillat gelangen kann und dass das destillirte Wasser vornehmlich den zuletzt angeführten beiden Ursachen einen eventuellen Ammoniakgehalt verdankt.

Beobachtet man bei dem Miller'schen Verfahren sorgfältig die angegebenen Vorsichtsmaassregeln, destillirt man also das Wasser so schnell als möglich aus einer wohl gereinigten und nahezu gefüllten Retorte nicht weiter, als bis zu zwei Fünftheilen seines ursprünglichen Volums ab, so wird, wie wir uns durch wiederholte Versuche überzeugt haben, jede Neubildung von und jede äussere Verunreinigung durch Ammoniak vermieden. Da das vorhandene Ammoniak mit den zuerst destillirenden Wasserdämpfen übergeht, durch Destillation also concentrirtere Lösungen dieser Substanz erhalten werden können, so ist die Miller'sche Methode besonders zu der Bestimmung kleinster Quantitäten von Ammoniak geeignet.

Wir geben im Folgenden einige Resultate, welche bei der Prüfung der verschiedenen Methoden erhalten wurden und welche veranschaulichen sollen, eines wie hohen Grades von Genauigkeit dieselben selbst unter theilweise abnormen Verhältnissen fähig sind. Die Ammoniaklösungen von bestimmtem Gehalt sind von einem von uns bereitet und im Berliner Universitätslaboratorium colorimetrisch von Herrn Reymann und nach der Methode von Fleck von Herrn Osterland untersucht worden.

I.

Methode von Frankland und Armstrong.

100 CC. der Lösung enthielten Mllgr. Ammoniak.	Zum Versuche verwandte Menge dieser Lösung.	In 100 CC. gefundene Mllgr. Ammoniak.	= Procente des wirklich vorhandenen Ammoniaks.
5,2	1 CC.	5,5	**105,5**
2,5	1 "	2,5	**100,0**
1,1	5 "	1,1	**100,0.**

II.

Methode von Fleck.

100 CC. der Lösung enthielten Mllgr. Ammoniak.	Zum Versuche verwandte Menge der Lösung.	In 100 CC. gefundene Mllgr. Ammoniak.	= Procente des wirklich vorhandenen Ammoniaks.
0,25	200 CC.	0,265	**106,0**
0,50	" "	0,547	**109,4**
1,00	" "	0,920	**92,0**
1,50	" "	1,480	**98,7**
2,00	" "	2,013	**100,6.**

Folgende Zahlen wurden bei der Prüfung mehrerer natürlicher Wasser nach den drei verschiedenen Methoden erhalten:

Theile Ammoniak in 100 000 Theilen Wasser:

	Nach Frankland und Armstrong.	Nach Fleck.	Nach Miller.
Wasser Nr. I. . .	0,45	0,489	0,44
" " II. . .	Spuren	—	0,004
" " III. . .	—	—	—
" " IV. . .	0,20	0,187	0,18
" " XVII. . .	0,50	0,385	—
" " XVIII. . .	0,48	0,431	—

X. Bestimmungen der durch organische Substanzen veranlassten Oxydirbarkeit des Wassers (Bestimmungen der organischen Substanzen).

Man hat die Ursache der schädlichen Wirkung vieler Trinkwasser in Folge zahlreicher, von den verschiedensten Seiten gemachter Beobachtungen vorzugsweise auf die darin enthaltenen organischen

Substanzen zurückgeführt und man nimmt an, dass die in Zersetzung begriffenen stickstoffhaltigen organischen Stoffe vor allen anderen entweder selbst einen gesundheitlich nachtheiligen Einfluss ausüben oder doch das Fortkommen inficirender Organismen im Wasser ermöglichen oder befördern.

Wenn aber die heutige Kenntniss der in dem natürlichen Wasser vorkommenden organischen Substanzen im Allgemeinen eine nur geringe ist, so gilt dies ins Besondere von den stickstoffhaltigen Fäulnissstoffen; beide Namen sind, sobald man damit Bestandtheile des Wassers bezeichnet, nicht viel mehr als Wörter und keine klaren, scharfbegrenzten, wissenschaftlichen Begriffe.

Unter diesen Umständen kann es nicht befremden, dass es ein Verfahren zur quantitativen Bestimmung der im Wasser enthaltenen organischen Substanzen nicht giebt; dasselbe ist so lange überhaupt unmöglich, als man nicht weiss, was man bestimmen soll.

Sicher wissen wir von der Natur dieser Stoffe nur, dass sie Kohlenstoff und Wasserstoff, häufig auch Stickstoff und Sauerstoff enthalten; es liegt daher der Gedanke nahe, auf die Bestimmung dieser ihrer Elementarbestandtheile zurückzugreifen. Auf dieses Princip haben Frankland und Armstrong[1]) eine Methode gegründet. Diese Forscher versetzen ein abgemessenes Volum des zu untersuchenden Wassers mit schwefliger Säure, verdampfen bei sorgfältigster Vermeidung jeder äusseren Verunreinigung zur Trockne, glühen den Verdampfungsrückstand mit Kupferoxyd in einer luftleeren Verbrennungsröhre und bestimmen die Menge der durch Verbrennen der vorhandenen organischen Substanzen erzeugten Gase (Kohlensäure, Stickstoff und Stickoxyd) nach Methoden der Gasanalyse.

Mit Hülfe dieses Verfahrens sind bei einer grossen Anzahl von in London ausgeführten Versuchen werthvolle Anhaltspunkte für die Beurtheilung der verschiedensten Wasser gewonnen; aber trotzdem muss man sich klar darüber sein, dass die Methode die Bestimmung der Elementarbestandtheile nur eines Theiles der in dem Wasser ursprünglich enthaltenen organischen Substanzen ermöglicht. Die als Gase gelösten, die bei der Verdampfungstemperatur des Wassers und in saurer Lösung flüchtigen, wie die, sich während des Eindampfens zu flüchtigen Verbindungen zersetzenden organischen Stoffe entziehen sich der Bestimmung.

---

[1]) Journal of the Chem. Soc. Vol. 6. 77. — Journal f. pr. Chemie, 104. 321. — Zeitschrift f. analyt. Chemie 8, 488.

Jeder, der bei einer Reihe lange fortgesetzter Wasseruntersuchungen Gelegenheit gehabt hat, die zuweilen überraschend schnelle Veränderung in der Zusammensetzung namentlich stark verunreinigter Wasser zu beobachten und welcher der Ueberzeugung huldigt, dass vorzüglich die in Zersetzung begriffenen und leicht zersetzbaren organischen Bestandtheile solcher Wasser die schädliche Wirkung derselben bedingen, wird in der Wahrscheinlichkeit, dass gerade diese Stoffe der obigen Methode entgehen, einen wesentlichen Mangel derselben erblicken. Dazu kommt, dass für die Ausführung der Bestimmung sehr complicirte Apparate, nur schwierig in genügender Reinheit zu beschaffende Reagentien und ein grösserer Zeitaufwand erforderlich sind; diese Umstände zusammen machen es zweifelhaft, ob die Resultate der Methode in einem Verhältnisse zu der bei ihrer Ermittelung aufgewandten Mühe stehen. Diese Frage ist eine noch offene und auch wir sind bis jetzt ausser Stande, sie bejahend oder entschieden verneinend zu beantworten. Bei dem von uns verfolgten Zwecke, der möglichsten Vereinfachung der chemischen Untersuchung des Wassers, soweit die Genauigkeit der zu erhaltenden Resultate darunter nicht leidet, glaubten wir, von der näheren Beschreibung der Methode von Frankland und Armstrong Abstand nehmen zu müssen.

Wenn aber die Bestimmung der organischen Substanzen selbst nicht gelingt, wenn die Bestimmung ihrer Elementarbestandtheile eine nur schwierig ausführbare und meist unvollständige ist, so muss jede messbare Reaction willkommen geheissen werden, welche die Gesammtheit der im Wasser vorhandenen organischen Stoffe bei dem directen Zusammenbringen des Wassers mit irgend einer anderen Substanz eingeht. Sehr wichtig ist dabei, dass alle vorbereitenden Operationen, welche einen Verlust an flüchtigen organischen Stoffen zur Folge haben können, vermieden werden.

Die einzige Reaction, welche diesen Anforderungen annähernd entspricht, ist die Oxydirbarkeit der organischen Substanzen durch Kaliumpermanganatlösung (Chamäleonlösung).

Gleiche Mengen verschiedener organischer Substanzen bedürfen allerdings zu ihrer Oxydation verschiedene Mengen derselben Permanganatlösung; aber es handelt sich hierbei durchaus nicht mehr um eine quantitative Bestimmung dieser Stoffe selbst, sondern darum, ob die stärkere oder geringere Oxydirbarkeit des Wassers in irgend einem nachweisbaren Zusammenhang mit der mehr oder weniger schädlichen Wirkung desselben steht, ob also die Bestimmung der Oxydirbarkeit einen wichtigen Factor für die Beurtheilung der Beschaffenheit des Wassers abgeben kann. Der Nachweis einer

solchen Thatsache kann nur durch die Erfahrung geführt werden; statistische, hierauf bezügliche Notizen sind seit einer Reihe von Jahren gesammelt worden, leider aber noch immer unvollkommen; zahlreiche Versuche und Beobachtungen, welche wir entweder selbst gemacht haben oder deren Zeugen wir wenigstens gewesen sind, haben uns jedoch zu der Ueberzeugung geführt, dass ein solcher Zusammenhang besteht.

Die Oxydirbarkeit des Wassers hat man bisher vorzüglich nach zwei verschiedenen Methoden bestimmt, die eine rührt von Schulze her und ist von Trommsdorf[1]) ausgearbeitet worden, die andere hat der eine von uns angegeben und bereits in der ersten Auflage dieses kleinen Buches beschrieben. Nach dem ersten Verfahren oxydirt man zuerst in alkalischer Lösung und führt die Oxydation in saurer Lösung zu Ende, nach dem zweiten Verfahren oxydirt man ausschliesslich in saurer Lösung.

Beide Methoden sollen näher beschrieben werden.

Wanklyn, Chapman und Smith[2]) haben ein Verfahren zur Bestimmung der in dem Wasser vorkommenden stickstoffhaltigen organischen Stoffe angegeben. Dieselben entfernen etwa vorhandenes Ammoniak aus dem zu prüfenden, vorher alkalisch gemachten Wasser durch Destillation, fügen darauf eine mit Alkali versetzte Lösung von Kaliumpermanganat hinzu und destilliren von Neuem, um im Destillat das durch die Einwirkung des alkalischen Kaliumpermanganats auf stickstoffhaltige organische Substanzen gebildete Ammoniak zu bestimmen; aus der Menge des letzteren schliessen sie rückwärts auf die Menge der ersteren.

Diese Methode ist vielfach angefochten worden, so namentlich von Frankland und Armstrong[3]), welche darauf hinweisen, dass der Stickstoff nur weniger organischer Verbindungen (Hippursäure, Narcotin etc.) bei der Behandlung mit Kaliumpermanganat vollständig in Ammoniak übergeführt wird, dass dagegen andere Substanzen (Strychnin, Morphin etc.) unter gleichen Bedingungen nur einen Theil ihres Sticktsoffs als Ammoniak abgeben und dass mithin die Resultate der obigen Methode keinen Rückschluss auf die absolute Menge der im Wasser vorkommenden stickstoffhaltigen organischen Stoffe gestatten. Auch Versuche von Pott[4]) zeigen, dass bei der Einwirkung von Kaliumpermanganat auf hochconstituirte stickstoffhaltige Substanzen (Eiweiss, Conglutin) nur ein geringer

---

[1]) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1869, 350.
[2]) Journal of the Chem. Soc. N. S. vol. V, 591.
[3]) Journal of the Chem. Soc. N. S. vol. VI, 77.
[4]) Journal f. pr. Chemie N. F. V, 355.

Theil des in denselben enthaltenen Stickstoffs in Ammoniak übergeführt wird, der grössere Theil aber ein Bestandtheil complicirter organischer Verbindungen bleibt.

Das Verfahren von Wanklyn, Chapman und Smith muss, wenn es einigen Werth haben soll, voraussetzen, dass in dem Wasser nur gleichartige organische Stickstoffverbindungen vorkommen, oder wenigstens, dass die Zersetzung der faulenden Substanzen unter dem Einflusse von Kaliumpermanganat in gleicher Weise verlaufe und eine möglichst vollständige sei. Diese Annahmen können bei der Unkenntniss der im Wasser vorkommenden organischen Stoffe und bei der mangelhaften Kenntniss des Verhaltens von Kaliumpermanganat den sehr verschiedenen stickstoffhaltigen Kohlenstoffverbindungen gegenüber durchaus nicht für begründete gelten.

Unsere eigenen mit diesem Verfahren angestellten Versuche haben nur negative Resultate ergeben, insofern wir in keinem Falle einen klaren Zusammenhang zwischen der dadurch ermittelten Ammoniakmenge und der Quantität oder Qualität der im Wasser vorhandenen stickstoffhaltigen organischen Substanzen nachzuweisen vermochten.

Aus diesen Gründen haben wir die nähere Beschreibung der obigen Methode, obschon sie bisher häufig angewandt wurde, unterlassen.

Fleck[1]) hat ein Verfahren in Vorschlag gebracht, welches Aufschluss über die im Wasser vorhandenen leicht zersetzbaren organischen Substanzen geben soll. Er benutzt dabei das eigenthümliche Verhalten alkalischer Silberlösung, nur leicht veränderliche organische Stoffe zu oxydiren, dagegen beständigere intact zu lassen, und schätzt die grössere oder geringere Verunreinigung des Wassers nach der Menge des durch ein bestimmtes Volum Wasser aus der Silberlösung reducirten Silbers.

Fleck's Methode verdient Beachtung, weil sie besonders die leicht gährungs- und fäulnissfähigen organischen Stoffe zu fassen sucht, mit denen man, wie schon erwähnt, nach den jetzt herrschenden Ansichten vorzugsweise den gesundheitlich nachtheiligen Einfluss des Wassers in Verbindung bringt; ob aber die dabei gezogene Grenze eine richtige ist, ob die dadurch erlangten Resultate im Stande sind, uns in der That über die physiologische Wirkung eines Wassers im Voraus aufzuklären, darüber kann nur die Erfahrung definitiv entscheiden. Es ist dies allerdings wahrscheinlich, weil das oben erwähnte Verhalten der alkalischen Silberlösung

---

[1]) Zeitschrift f. pr. Chemie N. F. IV, 364.

einer grossen Menge von organischen Substanzen gegenüber bekannt ist. Fleck selbst führt z. B. an, dass Gallenfarbenstoffe, Taurin, Blasenschleim, Harnsäure, Gerbsäure, gelöste Proteïnstoffe, Traubenzucker reducirend auf alkalische Silberlösung einwirken, während die normalen Fettsäuren und deren Salze, die Säuren der Milchsäure- und Bernsteinsäuregruppe etc. dadurch nicht verändert werden.

Wir haben mit dem obigen empirischen Verfahren leider nur wenige Versuche anstellen und weitere Erfahrungen in Bezug auf dasselbe bisher nicht einsammeln können; wir beschreiben die Methode im Folgenden näher, weil wir bei den von uns eingezogenen Erkundigungen nur günstige Urtheile über dieselbe gehört haben.

Für schnell auszuführende Wasseruntersuchungen empfehlen sich daher besonders die folgenden Methoden:

1. Methode von Schulze.

Nach derselben bestimmt man die durch organische Substanzen veranlasste Oxydirbarkeit des Wassers mit Hülfe einer titrirten Kaliumpermanganatlösung (Chamäleonlösung); die Oxydation geschieht zuerst in alkalischer Lösung und wird in saurer Lösung zu Ende geführt. Man misst die Oxydirbarkeit des Wassers durch die Theile Kaliumpermanganat oder Sauerstoff, welche zur Oxydation der in 100 000 Theilen Wasser vorkommenden organischen Substanzen erforderlich sind.

Die Bestimmung wird zweckmässig in folgender Weise ausgeführt:

Man misst 100 CC. des zu untersuchenden Wassers mit einer Pipette, oder besser, um jedes Einfliessen von Speichel zu verhüten, mit einer Maassflasche ab, lässt dieselben in einen circa 300 CC. fassenden, wohlgereinigten Kolben fliessen und setzt $^1/_2$ CC. Natronlauge (Lösung von Natriumhydrat aus Natrium 1 : 2) und 10 CC., bei stark verunreinigten Wassern, 15 CC. verdünnter, mit $^1/_{100}$ normaler Oxalsäurelösung titrirter Chamäleonlösung hinzu. Man erhitzt das Ganze etwa 10 Minuten lang zum Kochen, lässt auf 50—60° erkalten und fügt 5 CC. verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. auf 3 Vol.) und 10 CC. $^1/_{100}$ normaler Oxalsäurelösung hinzu. Den Zusatz der Chamäleonlösung bei Beginn des Versuches regulirt man so, dass die Flüssigkeit nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure noch deutlich roth gefärbt erscheint. Die Färbung wird durch die hinzugesetzte Oxalsäure nach kurzer Zeit zerstört; Umschütteln und gelindes Erwärmen beschleunigen die Entfärbung. Erst wenn die Flüssigkeit

vollständig farblos geworden ist, lässt man neue Mengen der Chamäleonlösung hinzufliessen und fährt damit fort, bis ein Tropfen dieser Lösung eine mindestens fünf Minuten nicht mehr verschwindende schwache Röthung der Flüssigkeit hervorruft.

Man zieht von der Gesammtmenge der bei dem Versuche hinzugesetzten CC. Chamäleonlösung die zur Oxydation von 10 CC. $^1/_{100}$ normaler Oxalsäurelösung erforderlichen CC. Chamäleonlösung ab und multiplicirt die Differenz in CC. mit $\frac{3,16}{x}$, wenn man die Theile Kaliumpermanganat, mit $\frac{0,8}{x}$, wenn man die Theile Sauerstoff erfahren will, welche zur Oxydation der in 100000 Theilen Wasser vorkommenden organischen Substanzen nothwendig sind. x bezeichnet hierbei die CC. Chamäleonlösung, welche 10 CC. $^1/_{100}$ normaler Oxalsäurelösung entsprechen.

Beispiele.

9,9 CC. der bei den folgenden Versuchen benutzten verdünnten Chamäleonlösung entsprachen 10 CC. $^1/_{100}$ normaler Oxalsäurelösung.

1) 100 CC. Wasser Nr. I. wurden mit 15 CC. der obigen Chamäleonlösung etc. gekocht und nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure durch 10 CC. $^1/_{100}$ normaler Oxalsäurelösung entfärbt. Um eine abermalige Röthung der Flüssigkeit zu bewirken, musste man noch 5 CC. Chamäleonlösung hinzusetzen.

$$15 + 5 = 20. \quad 20 - 9,9 = 10,1.$$

Zur Oxydation der organischen Substanzen in 100000 Theilen Wasser sind daher erforderlich:

$$\frac{10,1 \times 3,16}{9,9} = 3,22 \text{ Theile Kaliumpermanganat}$$

oder:

$$\frac{10,1 \times 0,8}{9,9} = 0,81 \text{ Theile Sauerstoff.}$$

2) 100 CC. Wasser Nr. II. wurden mit 10 CC. der obigen Chamäleonlösung etc. gekocht und nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure durch 10 CC. $^1/_{100}$ normaler Oxalsäurelösung entfärbt. Um eine abermalige Röthung der Flüssigkeit zu bewirken, musste man noch 4,5 Theile Chamäleonlösung hinzufügen.

$$10 + 4,5 = 14,5. \quad 14,5 - 9,9 = 4,6.$$

Zur Oxydation der organischen Substanzen in 100000 Theilen Wasser sind daher erforderlich:

$$\frac{4,6 \times 3,16}{9,9} = 1,47 \text{ Theile Kaliumpermanganat}$$

oder:

$$\frac{4,6 \times 0,8}{9,9} = 0,37 \text{ Theile Sauerstoff.}$$

11,3 CC. der bei den folgenden Versuchen benutzen Chamäleonlösung entsprachen 10 CC. $^1/_{100}$ normaler Oxalsäurelösung.

3) 100 CC. Wasser Nr. III. wurden mit 10 CC. der eben erwähnten Chamäleonlösung etc. gekocht und nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure durch 10 CC. $^1/_{100}$ normaler Oxalsäurelösung entfärbt. Um eine abermalige Röthung der Flüssigkeit zu bewirken, musste man noch 6,6 CC. Chamäleonlösung hinzufügen.

$10 + 6,6 = 16,6.$ $16,6 - 11,3 = 5,3.$

Zur Oxydation der organischen Substanzen in 100 000 Theilen Wasser sind daher erforderlich:

$$\frac{5,3 \times 3,16}{11,3} = 1,48 \text{ Theile Kaliumpermanganat}$$

oder:

$$\frac{5,3 \times 0,8}{11,3} = 0,37 \text{ Theile Sauerstoff.}$$

4) 100 CC. Wasser Nr. IV. wurden mit 10 CC. der soeben erwähnten Chamäleonlösung etc. gekocht und nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure durch 10 CC. $^1/_{100}$ normaler Oxalsäurelösung entfärbt. Um eine abermalige Röthung der Flüssigkeit zu bewirken, musste man noch 8,6 CC. Chamäleonlösung hinzufügen.

$10 + 8,6 = 18,6.$ $18,6 - 11,3 = 7,3.$

Zur Oxydation der organischen Substanzen in 100 000 Theilen Wasser sind daher erforderlich:

$$\frac{7,3 \times 3,6}{11,3} = 2,04 \text{ Theile Kaliumpermanganat}$$

oder:

$$\frac{7,3 \times 0,8}{11,3} = 0,51 \text{ Theile Sauerstoff.}$$

2. Methode von Kubel.

Dieselbe unterscheidet sich nur dadurch von dem soeben beschriebenen Verfahren, dass die Oxydation der organischen Substanzen dabei ausschliesslich in saurer Lösung geschieht.

Der Versuch wird zweckmässig in folgender Weise ausgeführt:

100 CC. des zu prüfenden Wassers werden in einem etwa 300 CC. fassenden Kolben mit 5 CC. verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. zu 3 Vol.) und mit verdünnter, auf $^{1}/_{100}$ normale Oxalsäure gestellter Chamäleonlösung in solcher Menge versetzt, dass die Flüssigkeit stark roth gefärbt erscheint und die Färbung auch bei dem nun folgenden Kochen nicht verschwindet. Nachdem man etwa fünf Minuten lang hat sieden lassen, setzt man 10 CC. $^{1}/_{100}$ normaler Oxalsäure hinzu und titrirt die dadurch farblos gewordene Flüssigkeit mit Chamäleonlösung bis zur schwachen Röthung.

Man zieht von der Gesammtmenge der bei dem Versuche hinzugesetzten CC. Chamäleonlösung die zur Oxydation von 10 CC. $^{1}/_{100}$ normaler Oxalsäurelösung erforderlichen CC. Chamäleonlösung ab und multiplicirt die Differenz in CC. mit $\frac{3,16}{x}$, wenn man die Theile Kaliumpermanganat, mit $\frac{0,8}{x}$, wenn man die Theile Sauerstoff erfahren will, welche zur Oxydation der in 100000 Theilen Wasser vorkommenden organischen Substanzen nothwendig sind. x bezeichnet hierbei die CC. Chamäleonlösung, welche 10 CC. $^{1}/_{100}$ normaler Oxalsäurelösung entsprechen.

Beispiele.

9,9 CC. der bei den folgenden Versuchen benutzten Chamäleonlösung entsprachen 10 CC. $^{1}/_{100}$ normaler Oxalsäurelösung.

1) 100 CC. Wasser Nr. I. wurden nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure mit 15 CC. der obigen Chamäleonlösung versetzt und zum Sieden erhitzt. Die rothe Flüssigkeit wurde durch 10 CC. $^{1}/_{100}$ normaler Oxalsäurelösung vollständig entfärbt und gebrauchte bis zur schwachen Röthung noch 4,4 CC. Chamäleonlösung.

$$15 + 4,4 = 19,4. \quad 19,4 - 9,9 = 9,5.$$

Zur Oxydation der organischen Substanzen in 100000 Theilen Wasser sind daher erforderlich:

$$\frac{9,5 \times 3,16}{9,9} = 3,03 \text{ Theile Kaliumpermanganat}$$

oder:

$$\frac{9,5 \times 0,8}{9,9} = 0,77 \text{ Theile Sauerstoff.}$$

2) 100 CC. Wasser Nr. II. wurden nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure mit 10 CC. der obigen Chamäleonlösung versetzt und zum Sieden erhitzt. Die rothe Flüssigkeit wurde durch 10 CC.

$^1/_{100}$ normaler Chamäleonlösung vollständig entfärbt und gebrauchte bis zur schwachen Röthung noch 4,4 CC. Chamäleonlösung.

$$10 + 4{,}4 = 14{,}4. \quad 14{,}4 - 9{,}9 = 4{,}5.$$

Zur Oxydation der organischen Substanzen in 100 000 Theilen Wasser sind daher erforderlich:

$$\frac{4{,}5 \times 3{,}16}{9{,}9} = 1{,}43 \text{ Theile Kaliumpermanganat}$$

oder:

$$\frac{4{,}5 \times 0{,}8}{9{,}9} = 0{,}36 \text{ Theile Sauerstoff.}$$

11,3 CC. der bei den folgenden Versuchen benutzten Chamäleonlösung entsprachen 10 CC. $^1/_{100}$ normaler Oxalsäurelösung.

3) 100 CC. Wasser Nr. III. wurden nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure mit 10 CC. der soeben erwähnten Chamäleonlösung versetzt und zum Sieden erhitzt. Die rothe Flüssigkeit wurde durch 10 CC. $^1/_{100}$ normaler Oxalsäurelösung vollständig entfärbt und gebrauchte bis zur schwachen Röthung noch 6,6 CC. Chamäleonlösung

$$10 + 6{,}6 = 16{,}6. \quad 16{,}6 - 11{,}3 = 5{,}3.$$

Zur Oxydation der organischen Substanzen in 100 000 Theilen Wasser sind daher erforderlich:

$$\frac{5{,}3 \times 3{,}16}{11{,}3} = 1{,}48 \text{ Theile Kaliumpermanganat}$$

oder:

$$\frac{5{,}3 \times 0{,}8}{11{,}3} = 0{,}37 \text{ Theile Sauerstoff.}$$

4) 100 CC. Wasser Nr. IV. wurden nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure mit 10 CC. der soeben erwähnten Chamäleonlösung versetzt und zum Sieden erhitzt. Die rothe Flüssigkeit wurde durch 10 CC. $^1/_{100}$ normaler Oxalsäurelösung vollständig entfärbt und gebrauchte zur schwachen Röthung noch 8,3 CC. Chamäleonlösung.

$$10 + 8{,}3 = 18{,}3. \quad 18{,}3 - 11{,}3 = 7.$$

Zur Oxydation der organischen Substanzen in 100 000 Theilen Wasser sind daher erforderlich:

$$\frac{7 \times 3{,}16}{11{,}3} = 1{,}96 \text{ Theile Kaliumpermanganat}$$

oder:

$$\frac{7 \times 0{,}8}{11{,}3} = 0{,}49 \text{ Theile Sauerstoff.}$$

3. Methode von Fleck.

Dieselbe ermittelt mit Hülfe einer Lösung von Silbernitrat in alkalischem Natriumhyposulfit (unterschwefligsaurem Natrium) die durch leicht zersetzbare organische Substanzen veranlasste Oxydirbarkeit des Wassers. Als Maass der Oxydirbarkeit dienen die Theile Silber, welche bei dem Kochen der Silberlösung mit dem zu prüfenden Wasser durch die in 100 000 Theilen Wasser enthaltenen leicht oxydirbaren organischen Substanzen abgeschieden werden. Man wendet eine titrirte Silberlösung an und bestimmt nach beendigtem Versuche die Menge des nicht reducirten, also noch gelösten Silbers durch Titriren mit Kaliumjodid. Letzteres fällt aus der alkalischen Silberlösung Silberjodid; die beendigte Zersetzung erkennt man, indem man von Zeit zu Zeit einen Tropfen der Versuchsflüssigkeit auf einem weissen Teller mit einem Tropfen einer Lösung aus gleichen Theilen Salzsäure, Kaliumbichromat- und Stärkelösung zusammenfliessen lässt; sobald man den geringsten Ueberschuss von Kaliumjodidlösung hinzugesetzt hat, zeigt sich an der Berührungsfläche beider Tropfen eine blaue Färbung.

Der Versuch wird zweckmässig in folgender Weise ausgeführt:

Man bringt 100 CC. des zu prüfenden Wassers in ein etwa 300 CC. fassendes Becherglas, fügt aus einer Glashahnbürette (Chamäleonbürette) oder Giessbürette 10 CC. alkalische Silberlösung (Bereitung siehe Darstellung der Reagentien und titrirten Lösungen) hinzu und erhitzt zum Sieden. Gebildete Kalk- und Magnesianiederschläge, welche sich anfangs mit weisser Farbe abscheiden, werden, wenn stark reducirend wirkende organische Substanzen zugegen sind, bald grau bis schwarz; man kocht ungefähr 10 Minuten und hört damit auf, sobald der in der Flüssigkeit zuerst fein vertheilte Niederschlag zu schweren, sich schnell absetzenden Flocken zusammengeht. Nach dem Erkalten lässt man unter heftigem Umrühren aus einer Bürette $^1/_{20}$ normale Kaliumjodidlösung anfänglich in grösserer Menge, später tropfenweise hinzufliessen, bis ein Tropfen der Versuchsflüssigkeit, mit einem Tropfen der Chromsäurestärkelösung auf einen weissen Porzellanteller gebracht an der Berührungsfläche beider einen blauen Rand erzeugt. Zieht man die bei dem Versuche verbrauchten CC. $^1/_{20}$ normaler Kaliumjodidlösung von den zur Zersetzung der hinzugefügten Silberlösung erforderlichen CC. dieser Lösung ab und multiplicirt man die Differenz in CC. mit den 1 CC. Kaliumjodidlösung entsprechenden

Mllgr. Silber (mit 5,4, wenn die Kaliumjodidlösung genau $^1/_{20}$ normal ist), so erfährt man die Theile Silber, welche von den in 100 000 Theilen Wasser vorhandenen leicht zersetzbaren organischen Substanzen reducirt werden.

Beispiele.

10 CC. der bei den folgenden Versuchen benutzten alkalischen Silberlösung entsprachen 20,5 CC. $^1/_{20}$ normaler Kaliumjodidlösung.

1) 100 CC. Wasser Nr. I. wurden mit 10 CC. der obigen Silberlösung 10 Minuten lang gekocht und nach dem Erkalten mit $^1/_{20}$ normaler Kaliumjodidlösung titrirt. Von letzterer musste man 20 CC. bis zur Bläuung eines Tropfens der Chromsäurestärkelösung hinzufügen.

$$20{,}5 - 20 = 0{,}5.$$

Die in 100 000 Theilen Wasser vorkommenden leicht zersetzbaren organischen Substanzen reduciren daher:

$$0{,}5 \times 5{,}4 = 2{,}7 \text{ Theile Silber.}$$

2) 100 CC. Wasser Nr. XVIII. wurden mit 10 CC. der obigen Silberlösung 10 Minuten lang gekocht und nach dem Erkalten mit $^1/_{20}$ normaler Kaliumjodidlösung titrirt. Von letzterer musste man 18,8 CC. bis zur Bläuung eines Tropfens der Chromsäurestärkelösung hinzufügen.

$$20{,}5 - 18{,}8 = 1{,}7.$$

Die in 100000 Theilen Wasser vorkommenden leicht zersetzbaren organischen Substanzen reduciren daher:

$$1{,}7 \times 5{,}4 = 9{,}18 \text{ Theile Silber.}$$

Bemerkungen zu den drei verschiedenen Bestimmungen der durch organische Substanzen veranlassten Oxydirbarkeit des Wassers.

Will man sich der Methoden von Schulze und Kubel namentlich bei vergleichenden Wasseruntersuchungen mit Vortheil bedienen, so muss man die dabei vorgeschriebenen Bedingungen mit grösster Sorgfalt innehalten. Veränderte Bedingungen führen zu abweichenden Zahlen. Vermehrt man z. B. bei einer zweiten Prüfung nach dem Schulze'schen Verfahren den Zusatz des freien Alkalis, so wird zur Oxydation der organischen Substanzen mehr Kaliumpermanganat erforderlich sein als bei der ersten Prüfung, u. s. f.

Der Alkalizusatz ist auch die Ursache, dass die Schulze'sche Methode gewöhnlich etwas höhere Zahlen liefert als die Kubel'sche, wie die im Folgenden nochmals zusammengestellten, bei der Prüfung von vier natürlichen Wassern erhaltenen Resultate zeigen.

Zur Oxydation der organischen Substanzen in 100 000 Theilen Wasser waren erforderlich:

	Theile Kaliumpermanganat	
	nach Schulze	nach Kubel
Wasser Nr. I.	3,22	3,03
„ „ II.	1,47	1,43
„ „ III.	1,48	1,48
„ „ IV.	2,04	1,96

	Theile Sauerstoff	
	nach Schulze	nach Kubel
Wasser Nr. I.	0,81	0,77
„ „ II.	0,37	0,36
„ „ III.	0,37	0,37
„ „ IV.	0,51	0,49.

Von dem Belieben jedes Einzelnen hängt es schliesslich ab, die Oxydation in saurer oder alkalischer Lösung vorzunehmen; für die Methode von Kubel lässt sich deren grössere Einfachheit geltend machen, die leicht veränderlichen organischen Substanzen, also die, auf welche es vorzugsweise ankommt, entgehen ihr ebensowenig wie dem Verfahren von Schulze.

Bekanntlich wirkt auch salpetrige Säure reducirend auf Chamäleonlösung ein; man hat daher für jeden gefundenen Theil salpetrige Säure 1,66 Theile Kaliumpermanganat von den Resultaten der Methoden von Schulze und Kubel in Abzug zu bringen, wenn man die ausschliesslich durch organische Substanzen veranlasste Oxydirbarkeit des Wassers erfahren will.

Da bei der Behandlung von Ammoniak mit Kaliumpermanganat salpetrige Säure, später Salpetersäure gebildet wird, so sollte eine weitere Correction eintreten, wenn das Wasser verhältnissmässig grössere Mengen von Ammoniak enthält; man zieht in diesem Falle jedoch vor, das Wasser vor Ausführung der Prüfung schnell auf etwa zwei Drittel seines ursprünglichen Volums einzudampfen und später mit reinem destillirten Wasser wieder aufzufüllen; das Ammoniak wird dadurch vollständig entfernt, geringe Mengen flüchtiger organischer Substanzen können dabei allerdings verloren gehen. Spuren bis Milliontheile von Ammoniak sind ohne jede Bedeutung.

Bei dem Verfahren von Fleck ist zu beachten, dass ein Wasser, welches lösliche Sulfide enthält, mit der alkalischen Silberlösung

schon in der Kälte einen schwarzen Niederschlag von Schwefelsilber giebt und dass ein Wasser, in welchem sich bestimmbare Mengen von Eisenoxydulsalzen gelöst befinden, aus der Silberlösung eine additionelle Menge von Silber abscheidet. In beiden Fällen, welche übrigens nur selten vorkommen, liefert Fleck's Methode unzuverlässige Resultate, weil die Menge des aus der Lösung entfernten Silbers nicht mehr ausschliesslich auf Rechnung der organischen Substanzen gesetzt werden darf.

Wie schon erwähnt, ist es uns bisher nicht möglich gewesen, weitere Erfahrungen in Bezug auf diese Methode einzusammeln; wir geben daher im Folgenden einen Auszug aus einer im Journal f. pr. Chemie N. F. IV, 364, abgedruckten Abhandlung, in welcher Fleck sein Verfahren näher zu begründen sucht.

Nachdem der Verfasser erwähnt hat, dass die Bestimmung der Oxydirbarkeit des Wassers durch Kaliumpermanganat nur allgemeine Schlussfolgerungen auf die Qualität des zu untersuchenden Wassers gestatte und dass alkalische Silberlösung ausschliesslich leicht veränderliche organische Substanzen (Blasenschleim, Harnsäure, gelöste Proteïnstoffe, Traubenzucker etc.) oxydirt, fährt er fort: Gerade in dieser partiellen Wirksamkeit des genannten Reagens liegt ein nicht zu unterschätzender Werth desselben, der noch durch den Umstand erhöht wird, dass auch die letzten Reste organischer Zersetzung, wie sie in Form flüchtiger Fäulnissstoffe auftreten, durch dasselbe sicher erkannt werden, also dass dieses Mittel zur Nachweisung gerade derjenigen Materien dient, die, jedenfalls von vorwaltend physiologischer Bedeutung, sich den Blicken des Chemikers bis jetzt am meisten entzogen haben etc.

Zur Feststellung gewisser Wirkungswerthe des Reagens wurden gewogene Mengen chemisch reiner organischer Verbindungen mit der alkalischen Silberlösung behandelt und hierbei zunächst für folgende drei Verbindungen das Reductionsverhältniss normirt:

1 Grm.	Traubenzucker	scheidet ab	0,900	Grm. Silber.
1 „	Harnsäure	„ „	1,285	„ „
1 „	Gallussäure	„ „	3,812	„ „

Diese Verschiedenheit in der Wirkungsweise organischer Stoffe schliesst indess die Möglichkeit einer Schlussfolgerung auf den Grad der Reinheit eines Wassers darum nicht aus, weil immer aus der Quantität des abgeschiedenen Silbers auf die Anwesenheit grösserer oder geringerer Mengen leicht oxydirbarer organischer Körper überhaupt gerechnet werden kann; und dass auch die flüchtigen organischen Verbindungen reducirend auf alkalische Silberlösung wirken, beweist die Thatsache, dass durch 1 Liter destillirtes Wasser, wie

solches im Dampfkesselbetriebe unter Anwendung eines Dampfwaschapparates aus dem Wasser der Weisseritz erhalten wird, 50 Mllgr. Silber reducirt abgeschieden wurden.

Letzterer Umstand liess es von Interesse erscheinen, über die Quantität der im Destillations- oder Verdampfungsprocess eines Wassers sich verflüchtigenden organischen Verbindungen ein Urtheil zu erlangen. Zu dem Zwecke wurde das Wasser der Elbe und der Weisseritz sowohl an sich, als im destillirten Zustande mit alkalischer Silberlösung behandelt und hierbei folgende Gewichte reducirten Silbers erhalten:

Ein Liter reducirt:	an sich:	destillirt:
Vor der Stadt Dresden geschöpftes Elbwasser.	0,120 Grm. Silber	0,025 Grm. Silber.
Hinter der Stadt Dresden geschöpftes Elbwasser.	0,249 „ „	0,029 „ „
Aus dem Wasserfang geschöpftes Weisseritzwasser.	0,261 „ „	0,144 „ „
Weisseritzwasser, aus einem Bassin des botanischen Gartens entnommen, in welchem es unter dem Einflusse einer sehr üppigen Vegetation stand.	0,162 „ „	0,012 „ „

Diese Zahlenwerthe gestatten einen Einblick in die Veränderungen der Flusswasser unter verschiedenen Einflüssen und beweisen zunächst, dass die einem Flusswasser zugeführten organischen Abfälle einer Stadt erst durch längere Berührung mit dem Wasser und mit der Atmosphäre flüchtige Form annehmen; denn die Verunreinigung der Elbe durch die Einflüsse der Stadt ist zwar hervorragend an nicht flüchtigen organischen und die Silberlösung reducirenden Bestandtheilen, wogegen eine merkliche Zunahme an flüchtigen Stoffen nicht stattgefunden hat. Sodann bewiesen die verschiedenen Reductionswirkungen des Weisseritzwassers, welchen Einfluss das Pflanzenleben auf die organischen Verbindungen des Wassers ausübt. Die bedeutende Abnahme der flüchtigen organischen Verbindungen im Destillat des Bassinwassers spricht dafür, dass die Pflanzen sich vorwaltend flüchtiger, also im hohen Grade der Zersetzung begriffener organischer Verbindungen des Wassers zu ihrer Ernährung bedienen, und berechtigt zu der Annahme, dass die gelösten organischen Verbindungen im Wasser erst diesen Grad

der Veränderung annehmen müssen, ehe sie dem Pflanzenleben dienstbar werden können etc.

Dass organische Substanzen, welche reducirend auf die alkalische Silberlösung wirken, eine leicht bewegliche Molecularform besitzen, d. h. leicht zersetzbar sein müssen, geht aus dem Mitgetheilten hervor, und gerade hierin liegt der Werth des neueingeführten Reagens für die Beurtheilung der Genussfähigkeit des Wassers. Das qualitative und quantitative Verhalten des Traubenzuckers, der Harnsäure und der Gallussäure beweisen, wie die am leichtesten spaltbare Gallussäure dem Silberoxyd die meisten Angriffspunkte bietet und die grössten Quantitäten Silber abscheidet. Somit gestattet uns die Menge des in einem untersuchten Wasser abgeschiedenen Silbers zwar kein sicheres Urtheil über die Zusammensetzung und absolute Quantität der organischen Substanzen im Wasser überhaupt, wohl aber einen Schluss auf leicht zersetzbare oder bereits in Zersetzung begriffene, daher hygiënisch besonders wichtige organische Materien, wahrscheinlich von vorwaltend contagiösem Character oder zur Annahme eines solchen vorzüglich geeignet.

Hierfür spricht der Umstand, dass weder ein reiner Stärkekleister, mit Wasser entsprechend verdünnt, noch reinste weisse Gelatine, in Wasser aufgeweicht und gelöst, wesentlich reducirend auf Silberlösung wirken; überlässt man aber diese Substanzen in der Lösung sich selbst, so tritt schon nach wenigen Tagen eine sehr schnell vorschreitende Reductionswirkung, der alkalischen Silberlösung gegenüber, auf.

Milchsäure und milchsaure Salze an sich reduciren die alkalische Silberlösung nicht; fügt man aber Milchsäure zu Stärkekleister, überlässt das Gemisch nur 24 Stunden bei mittlerer Temperatur sich selbst, so reichen schon wenige Tropfen desselben hin, um in der Silberlösung der Traubenzuckerlösung gleiche Wirkungen hervorzurufen.

100 Grm. frischer Harn reducirten 0,701 Grm. Silber,

100 Grm. acht Tage alter Harn 1,316 Grm. Silber etc.

Aus allen diesen Beispielen geht hervor, dass Flüssigkeiten, welche organische Stoffe gelöst enthalten, die mehr oder weniger leicht spaltbar sind und schnell in Fäulniss übergehen, nicht nach dem Gesammtgehalt des Glühverlustes, auch nicht nach der Menge der durch Verbrennung gefundenen organischen Masse, wie **Frankland** vorgeschlagen hat, sondern nach dem reducirenden Einflusse auf alkalische Silberlösung dann zu beurtheilen sind, sobald man über deren organische Verbindungen und den hygiënischen Character derselben anderweite Schlüsse ziehen will.

XI. Bestimmung der Alkalien.

Fast alle Salze der Alkalimetalle sind leicht löslich in Wasser; die wenigen schwerlöslichen Verbindungen, welche diese Metalle eingehen, wie Natriumantimoniat, Kaliumplatinchlorid, saures Kaliumtartrat, sind nicht ihnen allein eigenthümlich, die meisten anderen Metalle geben unter gleichen Verhältnissen ebenfalls schwerlösliche oder unlösliche Verbindungen.

Man kann daher die Alkalien nicht durch Ausfällen von anderen gleichzeitig gelösten Metallen trennen, sondern muss die letzteren aus der Lösung entfernen, ehe man zur Bestimmung der Alkalien schreitet. Die in der Lösung isolirten Alkalisalze werden in Sulfate oder Chloride übergeführt, wenn sie nicht schon als solche vorhanden sind; man dampft darauf zur Trockne, glüht den Rückstand und wägt.

Kaliumplatinchlorid ist vor Natriumplatinchlorid durch seine Unlöslichkeit in Alkohol-Aether ausgezeichnet; durch Darstellung dieser Verbindungen kann man die quantitative Trennung des Kaliums vom Natrium bewirken.

Die Bestimmung der Alkalien in dem natürlichen Wasser wird zweckmässig in folgender Weise ausgeführt:

Man dampft 500—1000 CC., bei sehr geringem Alkaligehalt eine noch grössere Quantität, des zu prüfenden Wassers in einer grossen Platinschale auf dem Wasserbade bis auf 150—200 CC. ein. Das Verdampfen muss an einem staubfreien Orte geschehen und bringt man über der Schale practisch einen umgekehrten Trichter an, wie dies Seite 17 bei der Bestimmung der festen Rückstände beschrieben worden ist. Zu der eingeengten Flüssigkeit fügt man 15—20 CC. einer gesättigten Lösung von reinem Bariumhydrat und erhitzt kurze Zeit, bis der gebildete Niederschlag, welcher die in dem Wasser vorhandenen Erdalkali-, Erd- und schweren Metalle als Carbonate und Hydrate, sowie die Schwefelsäure, Phosphorsäure, Kieselsäure als Barium- oder Calciumsalze etc. enthält, sich rasch absetzt. Darauf giesst man den Inhalt der Schale in ein 250 CC.-Fläschchen, spült mit destillirtem Wasser nach und füllt mit letzterem nach dem Erkalten bis zur Marke auf. Man lässt den Niederschlag sich absetzen und filtrirt durch ein trocknes Filter in ein trocknes

Glas. 200 CC. des Filtrats werden mit Hülfe einer 100 CC.-Pipette, welche man zuvor mit einem geringen Theil der filtrirten Flüssigkeit ausgeschwenkt hat, in die Platinschale zurückgebracht. Man erhitzt auf dem Wasserbade und fügt so lange eine Lösung von reinem Ammoniumcarbonat hinzu, als dadurch noch eine Fällung (Barium-, Calciumcarbonat) entsteht. Man setzt das Erhitzen fort, bis der Niederschlag zu schweren Flocken zusammengegangen ist, giesst den Inhalt der Schale wieder in ein 250 CC.-Fläschchen, spült mit destillirtem Wasser nach und füllt mit letzterem nach dem Erkalten bis zur Marke auf. Man lässt den Niederschlag sich absetzen und filtrirt durch ein trocknes Filter in ein trocknes Glas. 200 CC. des klaren Filtrats werden, genau wie oben beschrieben, in die wohlgereinigte Platinschale zurückgebracht und auf dem Wasserbade unter Zusatz von 1—2 Tropfen Ammoniumoxalatlösung, zur Abscheidung der letzten Spuren von Kalk und Baryt, zur Trockne verdampft. Der trockne Rückstand wird zur Verjagung der Ammoniaksalze gelinde geglüht; um dabei jeden Verlust durch Abspringen zu verhüten, bedeckt man die Schale anfangs mit einem grossen Uhrglase und bewegt eine kleine Flamme an der unteren Fläche derselben vorsichtig hin und her. Der gewöhnlich etwas geschwärzte Glührückstand wird in wenig heissem destillirtem Wasser aufgenommen und von etwa zurückbleibenden Kohlenpartikelchen durch Filtriren getrennt. Man wendet dazu ein sehr kleines Filter an und lässt das Filtrat in eine gewogene kleine Platinschale oder einen gewogenen Platintiegel fliessen. Die grössere Platinschale, wie das Filter werden mit wenig heissem destillirtem Wasser nachgewaschen. Man verdampft die Flüssigkeit auf dem Wasserbade und fügt, noch ehe alles Wasser verjagt worden ist, einige Tropfen Salzsäure hinzu, um etwa gebildete Alkalicarbonate in Alkalichloride zu verwandeln. Man muss hierbei sehr vorsichtig sein, weil eventuell aufbrausende Kohlensäure leicht Tröpfchen der Flüssigkeit über den Rand der kleinen Schale schleudert. Der vollständig zur Trockne gebrachte Verdampfungsrückstand wird gelinde bis zum beginnenden Schmelzen der Alkalichloride geglüht, wonach man die kleine Platinschale in einen Exsiccator bringt und nach dem Erkalten wägt.

Multiplicirt man die gefundenen Mllgr. Alkalichloride mit $^{25}/_{16}$ und dividirt man das Product durch die Anzahl „100 CC. Wasser", welche beim Versuche benutzt worden ist, so erhält man die in 100000 Theilen Wasser vorkommenden Theile Alkalichloride.

Die Menge des zur Alkalibestimmung zu verwendenden Wassers richtet man nach der Menge des darin gefundenen Chlors ein.

Beispiele.

1) 500 CC. Wasser Nr. I. lieferten bei obiger Behandlung 178,5 Mllgr. Alkalichloride.

100 000 Theile Wasser enthalten daher:

$$\frac{178{,}5 \times 25}{5 \times 16} = 55{,}76 \text{ Theile Alkalichloride.}$$

2) 1000 CC. Wasser Nr. II. lieferten bei obiger Behandlung 30,5 Mllgr. Alkalichloride.

100 000 Theile Wasser enthalten daher:

$$\frac{30{,}5 \times 25}{10 \times 16} = 4{,}76 \text{ Theile Alkalichloride.}$$

3) 500 CC. Wasser Nr. III. lieferten bei obiger Behandlung 54 Mllgr. Alkalichloride.

100 000 Theile Wasser enthalten daher:

$$\frac{54 \times 25}{5 \times 16} = 16{,}88 \text{ Theile Alkalichloride.}$$

4) 1000 CC. Wasser Nr. IV. lieferten bei obiger Behandlung 44 Mllgr. Alkalichloride.

100 000 Theile Wasser enthalten daher:

$$\frac{44 \times 25}{10 \times 16} = 6{,}87 \text{ Theile Alkalichloride.}$$

Bestimmung des Kaliums als Kaliumchlorid.

Der bei der Bestimmung der Gesammtalkalichloride gebliebene Rückstand wird in wenig destillirtem Wasser gelöst, die Lösung in eine kleine Porzellanschale gebracht und darin mit einer überschüssigen Menge von Platinchlorid versetzt. Man darf das letztere Reagens nicht sparen, damit nicht nur das Kaliumchlorid, sondern auch das Natriumchlorid in die Platindoppelverbindung übergeführt werde. Fügt man zu wenig davon hinzu, so kann bei dem nachherigen Abdampfen Natriumchlorid sich mit dem ausgeschiedenen Kaliumplatinchlorid mengen. Man dampft, obschon der grössere Theil des Kaliumchlorids bereits bei dem ersten Zusatze von Platinchlorid gefällt wird, das Ganze auf dem Wasserbade zu einem sehr geringen Volum ein, aber nicht bis zur völligen Trockniss, damit das Natriumplatinchlorid nicht sein Krystallwasser verliere. Wenn

man die Schale dann erkalten lässt, so erstarrt deren Inhalt zu einer krystallinischen Masse. Diese behandelt man mit Alkohol von etwa 0,83 spec. Gewicht (es ist nicht nothwendig, absoluten Alkohol zu nehmen), welchem man den fünften oder sechsten Theil seines Volums Aether hinzugesetzt hat. Wenn beim Abdampfen das Ganze bis zur völligen Trockniss gebracht worden war, so löst sich das Natriumplatinchlorid nur sehr langsam und oft unvollkommen in dem ätherhaltigen Alkohol auf, aber leicht, wenn es sein Krystallwasser behalten hat, während das Kaliumplatinchlorid sich vollständig abscheidet. Dasselbe wird auf einem gewogenen Filter mit ätherhaltigem Alkohol ausgewaschen, bis das Filtrat vollständig farblos abläuft. Man trocknet das Filter bei 100° C. und wägt es zwischen zwei Uhrgläsern.

Multiplicirt man die gefundenen Mllgr. Kaliumplatinchlorid mit 0,305, so erhält man die ihnen entsprechenden Mllgr. Kaliumchlorid. Multiplicirt man dieselben mit $^{25}/_{16}$ und dividirt man das Product durch die Anzahl 100 CC. Wasser, welche zum Versuche verwandt worden ist, so erfährt man die in 100000 Theilen Wasser vorkommenden Theile Kaliumchlorid. Durch Multiplication mit 0,631 ergeben sich daraus die correspondirenden Theile Kaliumoxyd (Ka_2O).

Beispiele.

1) 500 CC. Wasser Nr. I. lieferten, auf obige Weise behandelt, 234 Mllgr. Kaliumplatinchlorid. Dieselben entsprechen $234 \times 0,305 = 71,37$ Mllgr. Kaliumchlorid.

100000 Theile Wasser enthalten daher:

$$\frac{71,37 \times 25}{5 \times 16} = 22,30 \text{ Theile Kaliumchlorid}$$

oder:

$$22,30 \times 0,631 = 14,07 \text{ Theile Kaliumoxyd.}$$

2) 1000 CC. Wasser Nr. II. lieferten, auf obige Weise behandelt, 8 Mllgr. Kaliumplatinchlorid. Dieselben entsprechen $8 \times 0,305 = 2,44$ Mllgr. Kaliumchlorid.

100000 Theile Wasser enthalten daher:

$$\frac{2,44 \times 25}{10 \times 16} = 0,38 \text{ Theile Kaliumchlorid}$$

oder:

$$0,38 \times 0,631 = 0,24 \text{ Theile Kaliumoxyd.}$$

3) 500 CC. Wasser Nr. III., auf obige Weise behandelt, lieferten 84,5 Mllgr. Kaliumplatinchlorid. Dieselben entsprechen $84{,}5 \times 0{,}305 = 25{,}77$ Mllgr. Kaliumchlorid.

100 000 Theile Wasser enthalten also:

$$\frac{25{,}77 \times 25}{5 \times 16} = 8{,}05 \text{ Theile Kaliumchlorid}$$

oder:

$$8{,}05 \times 0{,}631 = 5{,}08 \text{ Theile Kaliumoxyd.}$$

4) 1000 CC. Wasser Nr. IV., auf obige Weise behandelt, lieferten 35 Mllgr. Kaliumplatinchlorid. Dieselben entsprechen $35 \times 0{,}305 = 10{,}67$ Theilen Kaliumchlorid.

100 000 Theile Wasser enthalten also:

$$\frac{10{,}67 \times 25}{10 \times 16} = 1{,}67 \text{ Theile Kaliumchlorid}$$

oder:

$$1{,}67 \times 0{,}631 = 1{,}05 \text{ Theile Kaliumoxyd.}$$

Bestimmung des Natriums als Natriumchlorid.

Zieht man von den gefundenen Theilen der Gesammtalkalichloride die gefundenen Theile Kaliumchlorid ab, so erhält man in der Differenz die in 100 000 Theilen Wasser vorkommenden Theile Natriumchlorid.

Beispiele.

1) 100 000 Theile Wasser Nr. I. enthalten:

$55{,}76 - 22{,}30 = 33{,}46$ Theile Natriumchlorid.

2) 100 000 Theile Wasser Nr. II. enthalten:

$4{,}76 - 0{,}38 = 4{,}38$ Theile Natriumchlorid.

3) 100 000 Theile Wasser Nr. III. enthalten:

$16{,}88 - 8{,}05 = 8{,}83$ Theile Natriumchlorid.

4) 100 000 Theile Wasser Nr. IV. enthalten:

$6{,}87 - 1{,}67 = 5{,}20$ Theile Natriumchlorid.

Da das Chlor in dem natürlichen Wasser meist ausschliesslich an Natrium gebunden ist und umgekehrt das Natrium fast nur an Chlor, so gelangt man, wie schon Seite 53 erwähnt wurde, bei der Mehrzahl der Wasser zu denselben Resultaten, wenn man das gefundene Chlor auf Chlornatrium berechnet.

XII. Bestimmung der freien und halbgebundenen Kohlensäure.

Diese Bestimmung wird zweckmässig nach einer von Pettenkofer angegebenen Methode ausgeführt. Das Princip derselben besteht darin, dass man die im Wasser vorhandene freie und halbgebundene Kohlensäure durch eine im Ueberschusse hinzugesetzte titrirte Lösung von Calcium- oder Bariumhydrat ausfällt und in einem aliquoten Theile der von dem Niederschlage klar decantirten Flüssigkeit den Ueberschuss des alkalischen Fällungsmittels durch Titriren mit verdünnter Oxalsäure bestimmt. Empfindliche Lackmustinctur dient hierbei als Indicator.

Der anfangs gebildete Niederschlag von amorphem Calciumcarbonat ist merklich in Wasser löslich und ertheilt demselben eine alkalische Reaction; man muss daher warten, bis die Fällung krystallinisch geworden und sich dadurch vollständig abgeschieden hat, bevor man weiter operirt.

Enthält ein Wasser Alkalicarbonate oder andere Salze der Alkalien, deren Säuren Kalk fällen würden, so muss man zu deren Zersetzung zunächst eine neutrale Lösung von Calcium- oder Bariumchlorid hinzusetzen.

Die Abscheidung des Magnesiumcarbonats ist unvollständig; um dieselbe ganz zu verhüten, setzt man ausser Calciumchlorid noch Salmiak hinzu, für etwa vorhandenes Magnesiumcarbonat wird in diesem Falle die äquivalente Menge Calciumcarbonat gefällt, die Reaction der Lösung bleibt dagegen unbeeinflusst. Der Zusatz von Calcium- oder Bariumchlorid beseitigt auch den aus der Anwesenheit von freiem Alkali im Kalkwasser entstehenden Uebelstand, welcher darin besteht, dass bei dem Titriren gebildetes Alkalioxalat sich mit geringen Mengen von in der Versuchsflüssigkeit stets vorhandenem suspendirtem Calciumcarbonat zu Calciumoxalat und Alkalicarbonat umsetzt; das letztere würde neue Mengen von Oxalsäure, welche nicht mehr auf Rechnung der Alkalinität des Kalkwassers zu setzen wären, zur Neutralisation bedürfen.

Man darf das Krystallinischwerden des Calciumcarbonats nicht durch Erwärmen beschleunigen, weil sich dabei möglicherweise vorhandenes Ammoniak verflüchtigen kann.

Die Bestimmung wird in folgender Weise ausgeführt:

100 CC. des zu prüfenden Wassers werden in eine wohlgereinigte, trockne Glasflasche gebracht und darin mit 3 CC. einer nahezu gesättigten Lösung von Calciumchlorid und 2 CC. einer gesättigten Salmiaklösung versetzt. Man lässt 45 CC. titrirtes Kalkwasser hinzufliessen, verschliesst die Flasche mit einem Kautschuckstopfen, schüttelt um und lässt 12 Stunden stehen.

Der flüssige Inhalt des Kolbens beträgt somit 150 CC.

Man misst mit einer Pipette 50 CC. der klaren, über dem Niederschlage befindlichen Flüssigkeit ab, versetzt mit empfindlicher Lackmustinctur bis zur deutlichen Blaufärbung (wenige Tropfen genügen dazu) und lässt aus einer Bürette mit dem Kalkwasser titrirte Oxalsäurelösung hinzufliessen, bis ein Tropfen dieser Lösung die blaue Farbe der Versuchsflüssigkeit in eine weinrothe verwandelt. Es empfiehlt sich, diesen Versuch durch eine gleiche Behandlung von weiteren 50 CC. der obigen Flüssigkeit zu controliren.

Die Farbenveränderung kann man trotz dem in der Flüssigkeit entstehenden Niederschlage scharf erkennen; die blaue Farbe wird plötzlich hell und der zuerst bläulich gefärbt erscheinende Niederschlag zeigt sich mit fast weisser Farbe.

Die Concentration der Oxalsäurelösung wählt man so, dass 1 CC. derselben die gleiche Menge Kalk wie 1 Mllgr. Kohlensäure aus dem Kalkwasser abscheidet.

Multiplicirt man die bei dem soeben erwähnten Versuche verbrauchten CC. Oxalsäurelösung mit 3 und zieht man das Product von dem zur Neutralisation von 45 CC. Kalkwasser erforderlichen CC. dieser Lösung ab, so erhält man in der Differenz das Aequivalent der durch Kalk gefällten Kohlensäure; jeder CC. entspricht 1 Mllgr. in 100 CC. oder 1 Theil Kohlensäure in 100000 Theilen Wasser.

Beispiele.

45 CC. des bei den folgenden Versuchen benutzten Kalkwassers entsprachen 44,4 CC. der oben erwähnten Oxalsäurelösung.

1) 100 CC. Wasser Nr. I. wurden mit 45 CC. dieses Kalkwassers, 3 CC. Calciumchlorid- und 2 CC. Ammoniumchloridlösung versetzt, wonach man die Flasche gut verstöpselte und das Gemisch nach dem Umschütteln 12 Stunden sich selbst überliess. 50 CC. der klaren, über dem Niederschlage befindlichen Flüssigkeit gebrauchten 6,7 CC. der obigen Oxalsäurelösung zur Neutralisation.

100000 Theile Wasser enthalten daher;

$6,7 \times 3 = 20,1.$ $44,4 - 20,1 = 24,3$ Theile freie und halbgebundene Kohlensäure.

2) 100 CC. Wasser Nr. II. wurden mit 45 CC. des titrirten Kalkwassers, 3 CC. Calciumchlorid- und 2 CC. Ammoniumchloridlösung versetzt, wonach man die Flasche gut verstöpselte und das Gemisch nach dem Umschütteln 12 Stunden sich selbst überliess. 50 CC. der klaren, über dem Niederschlage befindlichen Flüssigkeit gebrauchten 13,2 CC. der obigen Oxalsäurelösung zur Neutralisation.

100 000 Theile Wasser enthalten daher:

13,2 × 3 = 39,6. 44,4 — 39,6 = 4,8 Theile freie und halbgebundene Kohlensäure.

3) 100 CC. Wasser Nr. III. wurden mit 45 CC. des titrirten Kalkwassers, 3 CC. Calciumchlorid- und 2 CC. Salmiaklösung versetzt, wonach man die Flasche gut verstöpselte und das Gemisch nach dem Umschütteln 12 Stunden sich selbst überliess. 50 CC. der klaren, über dem Niederschlage befindlichen Flüssigkeit gebrauchten 11,1 CC. der obigen Oxalsäurelösung zur Neutralisation.

100000 Theile Wasser enthalten daher:

11,1 × 3 = 33,3. 44,4 — 33,3 = 11,1 Theile freie und halbgebundene Kohlensäure.

4) 100 CC. Wasser Nr. IV. wurden mit 45 CC. des titrirten Kalkwassers, 3 CC. Calciumchlorid- und 3 CC. Ammoniumchloridlösung versetzt, wonach man die Flasche gut verstöpselte und das Gemisch nach dem Umschütteln 12 Stunden sich selbst überliess. 50 CC. der klaren, über dem Niederschlage befindlichen Flüssigkeit gebrauchten 11,9 CC. der obigen Oxalsäurelösung zur Neutralisation.

100000 Theile Wasser enthalten daher:

11,9 × 3 = 35,7. 44,4 — 35,7 = 8,7 Theile freie und halbgebundene Kohlensäure.

Multiplicirt man die deutschen Grade der temporären Härte mit 0,786, so erhält man die ungefähre Menge der im Wasser vorhandenen gebundenen Kohlensäure, welcher eine gleiche Menge halbgebundener Kohlensäure entspricht. Zieht man daher das Product dieser Multiplication von dem durch Pettenkofer's Methode ermittelten Werthe ab, so ergiebt sich daraus die ungefähre Menge der im Wasser vorhandenen freien Kohlensäure.

Beispiele.

1) Die vorübergehende Härte des Wassers Nr. I. beträgt 25,23 deutsche Grade; es wurden darin 24,3 Theile freie und halbgebundene Kohlensäure gefunden.

100 000 Theile Wasser enthalten daher ungefähr:
25,23 × 0,786 = 19,8. 24,3 — 19,8 = 4,5 Theile freie Kohlensäure.

2) Die vorübergehende Härte des Wassers Nr. II. beträgt 4,3 deutsche Grade; es wurden darin 4,8 Theile freie und halbgebundene Kohlensäure gefunden.

100 000 Theile Wasser enthalten daher ungefähr:
4,3 × 0,786 = 3,4. 4,8 — 3,4 = 1,4 Theile freie Kohlensäure.

3) Die vorübergehende Härte des Wassers Nr. III. beträgt 10,2 deutsche Grade; es wurden darin 11,1 Theile freie und halbgebundene Kohlensäure gefunden.

100 000 Theile Wasser enthalten daher ungefähr
10,2 × 0,786 = 8. 11,1 — 8 = 3,1 Theile freie Kohlensäure.

4) Die vorübergehende Härte des Wassers Nr. IV. beträgt 8,3 deutsche Grade; es wurden darin 8,7 Theile freie und halbgebundene Kohlensäure gefunden.

100 000 Theile Wasser enthalten daher ungefähr:
8,3 × 0,786 = 6,5. 8,7 — 6,5 = 2,2 Theile freie Kohlensäure.

Es verdient kaum, bemerkt zu werden, dass die auf diese Weise für die freie Kohlensäure ermittelten Werthe häufig etwas zu hoch ausfallen, weil, wie wir in einem späteren Capitel (Berechnung der Analysen) gezeigt haben, Calciumcarbonat nicht immer vollständig durch Kochen ausgeschieden und die aus der vorübergehenden Härte berechnete Menge der gebundenen oder halbgebundenen Kohlensäure in solchen Fällen daher um 1—1,5 Theile in 100 000 Theilen Wasser zu niedrig sein wird.

XIII. Bestimmung des Eisens.

Die Menge des in natürlichen Wassern möglicherweise vorkommenden Eisens ist meist sehr gering; will man dieselbe in kurzer Zeit annähernd bestimmen, so geschieht dies am besten in folgender Weise:

Man stellt sich zunächst eine Eisenoxydlösung von bestimmtem Gehalt dar, indem man eine abgewogene Menge von Eisenalaun oder Eisenammoniumsulfat zum Liter löst. Das letztere Salz muss vorher oxydirt, d. h. aus der Ferro- in die Ferriform übergeführt

werden; man löst die abgewogene Menge desselben zu diesem Zwecke in mit einigen Tropfen Chlorwasserstoffsäure angesäuertem destillirtem Wasser, fügt etwas Kaliumchlorat hinzu und kocht die Lösung, bis der Geruch nach freiem Chlor verschwunden ist. Man wählt eine solche Concentration der Eisenlösung, dass jeder CC. derselben 0,5—1 Mllgr. Eisen enthält.

Die Bestimmung des Eisens führt man aus, indem man 200 bis 500 CC. des zu prüfenden Wassers mit einigen Körnchen Kaliumchlorat und 5—10 Tropfen concentrirter Salzsäure versetzt, das Ganze auf etwa 50 CC. eindampft, in einem Cylinder von farblosem Glase mit destillirtem Wasser auf 100 CC. verdünnt und darauf 2—3 CC. einer Lösung von Kaliumferrocyanid (gelbem Blutlaugensalz 1 : 12) hinzufügt. Wird die Flüssigkeit dadurch tief dunkel gefärbt, so verdünnt man sie mit destillirtem Wasser, bis ein geringes Mehr von letzterem einen erkennbar anderen Farbenton hervorbringt. Ein möglichst gleiches Volum destillirtes Wasser vermischt man in einem zweiten Cylinder mit derselben Menge Kaliumferrocyanidlösung und lässt darauf aus einer Pipette von der oben erwähnten Eisenlösung hinzufliessen, bis die Flüssigkeiten in beiden Cylindern dieselbe Blaufärbung zeigen. Aus den verbrauchten CC. der Eisenlösung ergiebt sich dann leicht der Eisengehalt des Wassers.

XIV. Bestimmung der Phosphorsäure.

Dieselbe geschieht am besten in folgender Weise:

Man säuert 1000—2000 CC. des zu prüfenden Wassers stark mit Salpetersäure an und dampft auf dem Wasserbade bis zu 40—50 CC. ein. Darauf fügt man das gleiche Volum einer Auflösung von Ammoniummolybdat in Salpetersäure (durch Auflösen von 40 Grm. Ammoniummolybdat in 160 CC. 10procentigen Ammoniaks und 240 CC. destillirten Wassers und Eingiessen der kalten Lösung in 600 CC. 20procentiger Salpetersäure erhalten) hinzu und lässt die Flüssigkeit mit dem entstandenen Niederschlage mehrere Stunden an einem warmen Orte stehen. Um zu sehen, ob man eine hinreichende Menge Molybdänsäurelösung angewendet hat, vermischt man 5—6 CC. der über dem Niederschlage befindlichen klaren Flüssigkeit mit noch 2—3 CC. des Fällungsmittels und erwärmt einige Zeit; es darf dadurch keine gelbe Fällung mehr entstehen.

Der Niederschlag, phosphor-molybdänsaures Ammoniak, wird filtrirt und mit der Molybdänsäurelösung, verdünnt mit dem vierfachen Volum Wasser, oder auch mit einer kalten Lösung von Ammoniumnitrat ausgewaschen, bis die in der zur Prüfung verwandten Wasserprobe vorhanden gewesenen Basen entfernt sind. In reinem Wasser oder in verdünnter Salpetersäure ist phosphor-molybdänsaures Ammoniak nicht unlöslich. Zur Bestimmung der Phosphorsäure in dem Niederschlage löst man ihn in verdünntem warmem Ammoniak auf und setzt darauf eine Lösung von Magnesiumchlorid, die mit so viel Ammoniumchlorid vermischt ist, dass bei dem Erwärmen mit dem halben Volum concentrirten Ammoniaks keine Trübung entsteht, im mässigen Ueberschusse hinzu. Wenn dadurch nach einigen Minuten der grösste Theil der Phosphorsäure gefällt worden ist, setzt man zur vollständigen Abscheidung derselben noch etwa $^1/_4$ Volum Ammoniakflüssigkeit hinzu und lässt das Ganze ungefähr 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen oder erwärmt es zwei Stunden lang bis auf etwa 40° C., bevor man filtrirt. Der Niederschlag, Ammonium-Magnesiumphosphat, wird, wie Seite 41 bei der Bestimmung der Magnesia beschrieben, auf einem Filter gesammelt und mit einem Gemische aus drei Theilen Wasser und einem Theil 10procentigen Ammoniaks ausgewaschen, bis ein Tropfen der filtrirten Flüssigkeit, mit Salpetersäure und Silbernitrat vermischt, keine weisse Fällung mehr giebt. Man trocknet darauf, glüht und wägt.

Das Gewicht des Niederschlags wird mit 0,639 multiplicirt, man erfährt dadurch die demselben entsprechende Menge Phosphorsäure (P_2O_5). Auch kann man den ausgewaschenen, noch feuchten Niederschlag in Essigsäure lösen und in der Lösung die Phosphorsäure volumetrisch bestimmen. Man fügt zu diesem Zwecke aus einer Bürette unter Umrühren so lange eine mit Natriumphosphat titrirte Uranlösung hinzu, bis ein Tropfen der Versuchsflüssigkeit, auf einen Porzellanteller gebracht, an der Berührungsstelle mit einem Tropfen gelber Blutlaugensalzlösung eine schwach rothbraune Färbung zeigt. Aus den verbrauchten CC. der Uranlösung ergiebt sich direct die in der untersuchten Wassermenge vorhandene Phosphorsäure.

Anmerkung. In derselben Weise lässt sich die Magnesia in dem ausgewaschenen, noch feuchten Magnesianiederschlage Seite 41 volumetrisch bestimmen; man hat die gefundene Phosphorsäure nur auf Magnesia umzurechnen.

XV. Bestimmung der Kieselsäure.

Dieselbe geschieht auf folgende Weise:

500—1000 CC. des zu prüfenden Wassers werden in einer Platinschale mit Salzsäure angesäuert und auf dem Wasserbade zur staubigen Trockne verdampft. Den Rückstand befeuchtet man mit einigen Tropfen concentrirter Salzsäure, fügt nach 10 Minuten 50—80 CC. destillirtes Wasser hinzu, rührt um und lässt die ausgeschiedene Kieselsäure sich absetzen. Danach sammelt man dieselbe auf einem dicht anliegenden Filter von gutem schwedischen Filtrirpapier und wäscht so lange mit heissem destillirtem Wasser aus, bis ein Tropfen der ablaufenden Flüssigkeit, auf Platinblech verdampft, keinen glühbeständigen Rückstand mehr hinterlässt. Das Fitter mit dem ausgewaschenen Niederschlage muss, ehe man weiter operirt, möglichst vollkommen getrocknet werden. Man bringt darauf dessen Inhalt, sehr leicht staubende Kieselsäure, vorsichtig in einen gewogenen Platintiegel, verascht das Filter am Platindrath, lässt die Asche ebenfalls in den Tiegel fallen und glüht denselben zuerst über der Flamme eines Bunsen'schen Gasbrenners, später, da die Kieselsäure nur sehr schwer die letzten Spuren von Wasser verliert, über einem kleinen Gebläse. Man lässt im Exsiccator erkalten und wägt.

Je weniger vollständig die letzten Spuren von Wasser durch Glühen ausgetrieben worden sind, um so hygroskopischer ist die Kieselsäure und um so weniger darf man sie in nicht trockner Luft erkalten oder auch längere Zeit vor dem Wägen über Calciumchlorid stehen lassen. Durch längeres sehr starkes Glühen verliert sie diese Eigenschaft fast ganz.

Dividirt man die gefundenen Mllgr. Kieselsäure durch die zum Versuche verwandte Anzahl 100 CC. Wasser, so erhält man die in 100000 Theilen Wasser vorkommenden Theile Kieselsäure.

Beispiele.

1) 500 CC. Wasser Nr. I. gaben 18,5 Mllgr. Kieselsäure.

100 000 Theile Wasser enthalten daher:

$$\frac{18,5}{5} = 3,7 \text{ Theile Kieselsäure.}$$

2) 500 CC. Wasser Nr. II. gaben 6,5 Mllgr. Kieselsäure.
100 000 Theile Wasser enthalten daher:

$$\frac{6,5}{5} = 1,3 \text{ Theile Kieselsäure.}$$

3) 500 CC. Wasser Nr. III. gaben 4 Mllgr. Kieselsäure.
100 000 Theile Wasser enthalten daher:

$$\frac{4}{5} = 0,8 \text{ Theile Kieselsäure.}$$

4) 500 CC. Wasser Nr. IV. gaben 6 Mllgr. Kieselsäure.
100 000 Theile Wasser enthalten daher:

$$\frac{6}{5} = 1,2 \text{ Theile Kieselsäure.}$$

XVI. Bestimmung des Eisens und der Thonerde.

Die von der Kieselsäure abfiltrirte Flüssigkeit kann zur gewichtsanalytischen Bestimmung des Eisens, der Thonerde, des Kalkes und der Magnesia verwandt werden.

Man erhitzt dieselbe in einem Becherglase zum Sieden, fügt Ammoniak bis zur deutlich alkalischen Reaction hinzu und kocht, bis der Geruch nach Ammoniak verschwunden ist. Der entstandene Niederschlag enthält alles Eisen und alles Aluminium als Oxydhydrate. Derselbe wird auf einem Filter gesammelt, mit heissem destillirtem Wasser gewaschen, bis ein Tropfen der ablaufenden Flüssigkeit, auf dem Deckel eines Platintiegels verdampft, keinen glühbeständigen Rückstand mehr hinterlässt, getrocknet, geglüht und nach dem Erkalten gewogen. Man erfährt dadurch die Gesammtmenge des in dem Wasser vorhandenen Eisenoxyds ($Fe_2 O_3$) und der Thonerde ($Al_2 O_3$).

Beispiele.

1) 500 CC. Wasser Nr. I. gaben 3 Mllgr. Eisenoxyd und Thonerde.

100 000 Theile Wasser enthalten daher:

$$\frac{3}{5} = 0,6$$ Theile Eisenoxyd und Thonerde.

2) 500 CC. Wasser Nr. II. gaben 1,5 Mllgr. Eisenoxyd und Thonerde.

100 000 Theile Wasser enthalten daher:

$$\frac{1,5}{5} = 0,3$$ Theile Eisenoxyd und Thonerde.

3) 500 CC. Wasser Nr. IV. gaben 2 Mllgr. Eisenoxyd und Thonerde.

100 000 Theile Wasser enthalten daher:

$$\frac{2}{5} = 0,4$$ Theile Eisenoxyd und Thonerde.

Bestimmung des Eisens.

Will man das Eisen in dem obigen Niederschlage bestimmen, so muss man eine grössere Quantität des zu prüfenden Wassers in Arbeit nehmen; die Bestimmung geschieht dann am besten in folgender Weise:

Man löst den geglühten Niederschlag in einem Gemische aus gleichen Raumtheilen concentrirter Schwefelsäure und destillirten Wassers auf, verdünnt die Lösung in einem Becherglase mit destillirtem Wasser, stellt ein Stückchen reines Zink hinein, um Eisenoxyd zu Eisenoxydul zu reduciren, und lässt schliesslich eine auf Eisenammoniumsulfat- oder Oxalsäurelösung gestellte, verdünnte Chamäleonlösung bis zur schwachen Röthung hinzufliessen. Aus den verbrauchten CC. dieser Lösung ergiebt sich direct die Menge des vorhandenen Eisens.

Bestimmung der Thonerde.

Man verrechnet das gefundene Eisen auf Eisenoxyd und zieht die Menge desselben von der gefundenen Gesammtmenge von Eisenoxyd und Thonerde ab; aus der Differenz ergiebt sich die Menge der vorhandenen Thonerde.

XVII. Gewichtsanalytische Bestimmung des Kalkes.

Man erhitzt das Filtrat vom Eisen- und Thonerdeniederschlage bis nahezu zum Sieden und fügt darauf so lange eine Lösung von Ammoniumoxalat hinzu, als dadurch noch eine Fällung entsteht. Man lässt den gebildeten Niederschlag (Calciumoxalat) sich vollständig absetzen und sammelt ihn danach auf einem Filter. Man wäscht mit heissem destillirtem Wasser aus, bis ein Tropfen der ablaufenden Flüssigkeit, auf dem Deckel des Platintiegels verdampft, keinen glühbeständigen Rückstand mehr hinterlässt. Das Filter wird getrocknet und der trockne Inhalt desselben in einen gewogenen Platintiegel gebracht. Das Filter verascht man am Platindrath, bringt die Asche ebenfalls in den Tiegel, befeuchtet sie dort mit einem Tropfen Ammoniumcarbonatlösung und glüht den Tiegel, indem man die Flamme eines Bunsen'schen Gasbrenners unter dem Boden desselben hin und her bewegt. Der Boden des Tiegels darf nur leicht rothglühend werden. Je vorsichtiger man glüht, von desto weisserer Farbe ist das auf diese Weise aus dem Calciumoxalat erzeugte Calciumcarbonat. Wenn indessen durch ein schnelleres Erhitzen eine geringe Menge freier Kohle sich ausscheidet und das Calciumcarbonat graulich färbt, so muss man den Zutritt der Luft befördern und die Hitze so verstärken, dass die ausgeschiedene Kohle vollständig verbrennt. Dadurch wird jedoch etwas Kohlensäure ausgetrieben. In einem solchen Falle wird der Inhalt des Tiegels mit einer concentrirten Lösung von Ammoniumcarbonat befeuchtet, bei gelinder Wärme (um Spritzen zu vermeiden), am besten im Wasserbade, getrocknet und später über einer Flamme sehr allmählich erhitzt, dochnicht bis zum Glühen. Diese Operation wiederholt man, bis das Gewicht sich nicht mehr ändert.

Multiplicirt man die gefundene Menge Calciumcarbonat mit 0,56, so erhält man die derselben entsprechende Menge Kalk; dividirt man die so ermittelten Mllgr. dieser Verbindung durch die zum Versuche angewandte Anzahl 100 CC. Wasser, so erfährt man die in 100 000 Theilen Wasser vorkommenden Theile Kalk.

Beispiele.

1) 500 CC. Wasser Nr. I. gaben 0,386 Grm. Calciumcarbonat, welche 386 × 0,56 = 216,16 Mllgr. Kalk entsprechen.

100 000 Theile Wasser enthalten daher:

$$\frac{216,16}{5} = 43,23 \text{ Theile Kalk.}$$

2) 500 CC. Wasser Nr. II. gaben 0,057 Grm. Calciumcarbonat, welche 57 × 0,56 = 31,9 Mllgr. Kalk entsprechen.

100 000 Theile Wasser enthalten daher:

$$\frac{31,9}{5} = 6,38 \text{ Theile Kalk.}$$

3) 500 CC. Wasser Nr. III. gaben 0,202 Grm. Calciumcarbonat, welche 202 × 0,56 = 113,1 Mllgr. Kalk entsprechen.

100 000 Theile Wasser enthalten daher:

$$\frac{113,1}{5} = 22,62 \text{ Theile Kalk.}$$

4) 500 CC. Wasser Nr. IV. gaben 0,1065 Grm. Calciumcarbonat welche 106,5 × 0,56 = 59,64 Mllgr. Kalk entsprechen.

100 000 Theile Wasser enthalten daher:

$$\frac{59,64}{5} = 11,92 \text{ Theile Kalk.}$$

Aus dem Filtrat vom Kalkniederschlage kann man die Magnesia als Ammonium-Magnesiumphosphat in der Seite 41 beschriebenen Weise fällen.

Mangan und Blei.

Die quantitative Bestimmung von Mangan oder Blei in natürlichem oder verunreinigtem natürlichem Wasser wird so selten verlangt, dass wir in Bezug auf die Ausführung derselben auf die ausführlichen Lehrbücher der analytischen Chemie verweisen.

XVIII. Bestimmung des Schwefelwasserstoffs.

Die Menge des in einem natürlichen Wasser möglicherweise vorkommenden Schwefelwasserstoffs lässt sich sehr annähernd auf vergleichend colorimetrischem Wege mit Hülfe von Nitroprussidnatriumlösung bestimmen.

Man gebraucht hierzu eine Schwefelwasserstofflösung von bestimmtem Gehalt. Dieselbe bereitet man sich aus gewöhnlichem Schwefelwasserstoffwasser, indem man die Menge des darin enthaltenen Schwefelwasserstoffs durch Titriren mit $^1/_{10}$ normaler Natriumarsenit- und $^1/_{10}$ normaler Jodlösung ermittelt. Man verfährt hierbei auf folgende Weise:

Eine bestimmte überschüssige Menge $^1/_{10}$ Natriumarsenitlösung wird in einer 300 CC.-Flasche mit einem abgemessenen Volum des Schwefelwasserstoffwassers vermischt. Man schüttelt tüchtig um und setzt Salzsäure bis zur deutlich sauren Reaction hinzu. Aus der Flüssigkeit, welche nicht nach Schwefelwasserstoff riechen darf (man hatte sonst zu wenig Natriumarsenitlösung angewandt), wird dadurch gelbes Schwefelarsen gefällt, welches sich nach kurzer Zeit vollkommen abscheidet. Man füllt die 300 CC.-Flasche mit destillirtem Wasser bis zur Marke auf und filtrirt durch ein trocknes Filter in ein trocknes Glas. Man misst 100 CC. des Filtrats mit einer Pipette ab, bringt sie in ein Glas und wirft zur Sättigung der freien Säure Pulver von Natriumbicarbonat (doppelt kohlensaurem Natrium) hinein. Nachdem man noch etwas Stärkelösung hinzugesetzt hat, lässt man aus einer Glashahnbürette $^1/_{10}$ normale Jodlösung bis zur schwachen Bläuung der Flüssigkeit hinzufliessen. Die verbrauchten CC. der Jodlösung multiplicirt man mit 3 und zieht das Product von den zum Versuche angewandten CC. $^1/_{10}$ normaler Natriumarsenitlösung ab. Multiplicirt man die Differenz in CC. mit 2,55, so erfährt man die in dem geprüften Schwefelwasserstoffwasser enthaltenen Mllgr. Schwefelwasserstoff.

Da Schwefelwasserstoff in wässriger Lösung, wenn diese mit der Luft häufig in Berührung kommt, sich verhältnissmässig leicht zersetzt und der Gehalt des Schwefelwasserstoffwassers aus diesem Grunde bei längerem Stehen und häufigem Gebrauche ein immer

geringerer wird, so ist der obige Versuch von Zeit zu Zeit zu wiederholen; auch hat man Sorge zu tragen, die Schwefelwasserstofflösung von bestimmtem Gehalt in möglichst aufgefüllten und gut verschlossenen Gefässen aufzubewahren.

Bei der Bestimmung des Schwefelwasserstoffs in dem natürlichen Wasser verfährt man folgendermaassen:

300 CC. des zu prüfenden Wassers werden mit 5 CC. Natriumcarbonat- und 3 CC. Natriumhydratlösung versetzt. Der dadurch gebildete Niederschlag scheidet sich gewöhnlich nach 1—2 Stunden vollständig ab, worauf man die Flüssigkeit, je nachdem sie ganz oder nur theilweise geklärt ist, abgiesst oder filtrirt. 250 CC. des Filtrats versetzt man in einer engen Röhre von farblosem Glase mit 1 CC. einer Nitroprussidnatriumlösung, welche 4 Grm. dieses Salzes im Liter enthält. Man schüttelt um und beobachtet die enstandene Rothfärbung. Darauf vermischt man 250 CC. destillirtes Wasser in einer gleich engen Glasröhre mit 1 CC. Nitroprussidnatriumlösung, 2 CC. Natriumhydratlösung und einer solchen Menge des Schwefelwasserstoffwassers von bestimmtem Gehalt, dass in der zweiten Röhre genau derselbe Farbenton wie in der ersten erzeugt wird. Aus den verbrauchten CC. des Schwefelwasserstoffwassers ergiebt sich der Gehalt des geprüften Wassers an Schwefelwasserstoff. Man kann hierbei noch Unterschiede in der Färbung wahrnehmen, welche von einem Milliontheil Schwefelwasserstoff herrühren.

XIX. Bestimmung der suspendirten Substanzen.

2000—3000 CC. des zu prüfenden Wassers werden in eine mit Glasstöpsel verschliessbare Flasche gebracht, welche von dieser Flüssigkeitsmenge vollständig angefüllt wird. Man verstöpselt die Flasche und stellt sie zum Absetzen der suspendirten Substanzen mehrere Tage bei Seite. Danach filtrirt man das Wasser durch ein mit Salzsäure und destillirtem Wasser gut ausgewaschenes, bei 100° C. getrocknet und gewogenes Filter von bestimmtem Aschengehalt, spült den in der Flasche befindlichen Absatz mit den letzten Resten des Wassers auf das Filter und wäscht mit destillirtem Wasser nach. Das Filter wird bei 100° C. getrocknet und, nachdem man es im Exsiccator hat erkalten lassen, gewogen.

Will man die Menge der im Wasser vorkommenden anorganischen suspendirten Substanzen erfahren, so bringt man den getrockneten Inhalt des Filters in einen gewogenen Platintiegel, verascht das Filter am Platindrath, bringt die Asche ebenfalls in den Tiegel und glüht zuletzt bei abgenommenem Deckel bis zur vollständigen Verbrennung der organischen Substanzen. Man lässt den Tiegel im Exsiccator erkalten und wägt.

Ein solches Absetzenlassen der suspendirten Substanzen und ein solches Filtriren muss bei jedem deutlich getrübten Wasser eintreten, ehe man die Bestimmungen der darin gelösten Stoffe ausführt; man darf in einem solchen Falle die Waschwasser natürlich nicht mit dem Filtrat vereinigen.

XX. Bestimmung der Färbung des Wassers.

Es erscheint wünschenswerth, die mehr oder weniger intensiven Färbungen verschiedener Wasser namentlich bei vergleichenden Wasseruntersuchungen zu berücksichtigen.

Die Färbungen der meisten verunreinigten Wasser sind fast immer gelb bis braungelb und haben viel Aehnlichkeit mit denen verdünnter Caramellösungen.

Wir haben versucht, beide mit einander zu vergleichen.

Wir stellten uns zu diesem Zwecke zunächst eine verdünnte Caramellösung dar, welche im Liter die 1 Grm. Rohrzucker entsprechende Menge Caramel enthielt. Bei Ausführung der Prüfung brachten wir 250 CC. des zu untersuchenden Wassers in eine enge Röhre von farblosem Glase, in welcher diese Flüssigkeitsmenge eine circa 40 Cm. hohe Schicht einnahm, beobachteten die Färbung, indem wir von oben durch die hohe Flüssigkeitssäule auf ein untergelegtes Stück weisses Papier sahen und stellten mit Hülfe der obigen Caramellösung denselben Farbenton in 250 CC. destillirtem Wasser her, welche eine andere gleich enge Röhre bis zu gleicher Höhe anfüllten.

Es liessen sich unter diesen Bedingungen noch Farbenunterschiede wahrnehmen, welche von 1—2 CC. der Caramellösung herrührten.

Beispiele.

1) 250 CC. Wasser Nr. I. zeigten dieselbe Färbung wie 250 CC. destillirtes Wasser, welche man mit 14 CC. der obigen Caramellösung versetzt hatte.

Die Färbung des Wassers entspricht also der, welche 5,6 Theile Zucker nach der Umwandlung in Caramel 100 000 Theilen Wasser ertheilen.

2) 250 CC. Wasser Nr. XVIII. zeigten dieselbe Färbung wie 250 CC. destillirtes Wasser, welche man mit 10 CC. der obigen Caramellösung versetzt hatte.

Die Färbung des Wassers entspricht also der, welche 4 Theile Rohrzucker nach der Umwandlung in Caramel 100 000 Theilen Wasser ertheilen.

XXI. Bestimmung der Temperatur des Wassers.

Die Temperatur des Wassers wird mit einem genauen Thermometer, welches mindestens 0,1° C. anzeigt, an der Quelle bestimmt. Bei Pumpbrunnen lässt man zwei Eimer fortfliessen, nimmt die Temperatur, pumpt weiter und bestimmt die Temperatur nochmals; stimmen beide Beobachtungen nicht überein, so wird die Operation wiederholt, um so den Einfluss der Brunnenröhren u. s. w. möglichst zu beseitigen.

V.

Mikroskopische Prüfung des Wassers.

Die mikroskopische Prüfung des Wassers wird zweckmässig in folgender Weise ausgeführt:

Von einem etwa 15 mm weiten Glasrohre werden 10—12 mm lange Enden abgesprengt und an beiden Seiten abgeschliffen. Ein solcher Glasring wird erwärmt, an einem Ende mit etwas Stearin bestrichen und auf ein gewöhnliches mikroskopisches Objectglas, welches ebenfalls erwärmt war, aufgesetzt.

In die so hergerichtete Glaszelle bringt man mit Hülfe einer Pipette etwa 1 CC. des zu prüfenden Wassers, nachdem man sie vorher mit letzterem einige Male ausgespült hat. Man lässt die Flüssigkeit unter dem Recipienten einer Luftpumpe über concentrirter Schwefelsäure fast zur Trockne verdunsten, entfernt danach den Glasring und prüft den Rückstand bei steigender Vergrösserung (100—800fach) unter dem Mikroskop.

Die in dem Wasser ursprünglich enthaltenen oder bei dem Verdunsten desselben aus ersteren gebideten Salze zeigen sich in ihren charakterischen Krystallformen, darin vorkommende niedrige Organismen nicht selten noch mit deutlicher Bewegung. Fügt man einen Tropfen destillirtes Wasser hinzu, so verschwinden die Krystalle der leicht löslichen Verbindungen (Kochsalz, Salpeter etc.); auf Zusatz eines Tropfens verdünnter Salzsäure lösen sich die sechsseitigen Tafeln und die Krystallbüschel der Erdalkalicarbonate unter heftiger Gasentwickelung, die meistens verhältnissmässig grossen Gypskrystalle verschwinden erst nach einiger Zeit, Pilzfäden und oft lebhaft roth bis blau gefärbte organische Massen etc. bleiben zurück.

Ist das Wasser getrübt, so lässt man dasselbe in einer vollständig damit angefüllten, gut verschlossenen Flasche während mehrerer Tage ruhig stehen, damit die suspendirten Substanzen sich vollständig absetzen. Man giesst darauf die klare Flüssigkeit durch ein gut ausgewaschenes Filter, welches in einem mit Glashahn verschliessbaren Trichter liegt. Der Absatz wird mit Hülfe der letzten Reste des Wassers auf das Filter gebracht und das Filtriren fortgesetzt, bis nur noch eine geringe Flüssigkeitsmenge sich auf dem Filter befindet. Man schliesst dann den Glashahn und hat auf diese Weise alle im Wasser verhandenen suspendirten Substanzen (organisirte wie nicht organisirte) im kleinsten Raume und unverletzt zurückgehalten. Durch einen feinen Heber kann man die erforderliche Quantität des eventuell mit den fraglichen mikroskopischen Gebilden stark imprägnirten Wassers leicht auf das Objectglas bringen.

VI.

Die Reagentien und titrirten Lösungen, ihre Bereitung und erforderlichen Eigenschaften.

I. Allgemeine Reagentien.

Ammoniak.

Man wendet reine, käufliche Ammoniakflüssigkeit von etwa 0,96 spec. Gew. an; dieselbe enthält 10 Procent gasförmiges Ammoniak.

Die Ammoniakflüssigkeit muss farblos sein, darf beim Verdampfen in einem Platinschälchen nicht den geringsten Rückstand hinterlassen, mit einem gleichen Volum Kalkwasser erhitzt, keine oder wenigstens keine zu starke Trübung hervorrufen (Kohlensäure) und nach dem Uebersättigen mit Salpetersäure weder durch Bariumchlorid-, noch durch Silbernitratlösung getrübt, noch auch durch Schwefelwasserstoff gefärbt werden.

Ammoniumcarbonatlösung.

Man löst 1 Theil reines, käufliches Ammoniumcarbonat in 4 Theilen destillirten Wassers, welchen man 1 Theil Ammoniakflüssigkeit hinzugesetzt hat.

Die Lösung des Ammoniumcarbonats muss sich vollständig verflüchtigen und darf, nach Uebersättigung mit Salpetersäure, weder durch Bariumchlorid-, noch Silbernitratlösung, noch durch Schwefelwasserstoff gefärbt oder gefällt werden.

Ammoniumchloridlösung.

Man löst 1 Theil reinen, käuflichen Salmiak (Ammoniumchlorid) in 8 Theilen destillirten Wassers.

Die Lösung muss, auf einem Platinblech verdampft, einen Rückstand hinterlassen, welcher sich bei weiterem Erhitzen vollständig verflüchtigt; die Reaction derselben sei vollständig neutral.

Ammoniumoxalatlösung.

Man löst 1 Theil käufliches, reines und neutrales Ammoniumoxalat (oxalsaures Ammoniak) in 24 Theilen destillirten Wassers.

Die Lösung darf weder durch Schwefelwasserstoff, noch durch Ammoniumsulfid gefällt oder getrübt werden. Der beim Verdampfen bleibende Rückstand muss sich beim Glühen auf Platinblech vollständig verflüchtigen.

Ammoniumsulfidlösung.

Man leitet durch 3 Theile Ammoniakflüssigkeit Schwefelwasserstoffgas, bis dieses nicht mehr absorbirt wird, und fügt alsdann 2 Theile derselben Ammoniakflüssigkeit hinzu.

Die so dargestellte Ammoniumsulfidlösung ist anfangs farblos und scheidet, mit Säuren versetzt, keinen Schwefel ab; aber schon nach kurzer Zeit färbt sie sich durch Einwirkung der Luft gelb und giebt mit Säuren eine weisse Fällung von reinem Schwefel.

Die Lösung muss den dem Ammoniumsulfid eigenthümlichen Geruch im hohen Grade zeigen, mit Säuren reichlich Schwefelwasserstoff entwickeln und dabei entweder keinen oder einen rein weissen Niederschlag von Schwefel geben. Sie darf, in einem Platingefässe verdampft und geglüht, keinen Rückstand hinterlassen und, mit ammoniakalischer Calcium- oder Magnesiumlösung erwärmt, keine Trübung oder Fällung hervorrufen.

Bariumchloridlösung.

Man löst 1 Theil käufliches, reines Bariumchlorid in 10 Theilen destillirten Wassers.

Die Lösung muss vollständig neutral reagiren und darf weder durch Schwefelwasserstoff, noch durch Ammoniumsulfid gefärbt oder gefällt werden. Reine Schwefelsäure muss daraus alles Feuerbeständige niederschlagen, so dass die abfiltrirte Flüssigkeit, auf Platinblech verdampft, nicht den geringsten Rückstand hinterlässt.

Chlorwasserstoffsäure.

Man wendet käufliche, reine Salzsäure von 1,10—1,12 spec. Gew. an; dieselbe enthält 20—25 Procent gasförmige Salzsäure.

Die Salzsäure muss farblos sein und darf beim Verdampfen keinen Rückstand hinterlassen. Färbt sie sich beim Abdampfen gelb, so enthält sie Eisenchlorid. Sie darf Kaliumjodidstärkelösung nicht bläuen (Chlor oder Eisenchlorid), Indigolösung nicht entfärben (Chlor) und eine durch Jodstärke schwach blaue Flüssigkeit nicht entfärben (schweflige Säure). Bariumchloridlösung darf in der stark mit destillirtem Wasser verdünnten Säure keinen Niederschlag hervorrufen (Schwefelsäure). Schwefelwasserstoff muss sie unverändert lassen.

Kaliumchlorat.

Man wendet käufliches, krystallisirtes, reines Kaliumchlorat (chlorsaures Kalium) an.

Die Lösung des Salzes darf, mit Natriumcarbonatlösung versetzt, keine Fällung geben.

Natriumcarbonatlösung (Sodalösung).

Man löst 2,7 Theile reine, krystallisirte Soda in 5 Theilen destillirten Wassers auf.

Die Lösung darf, nach Uebersättigung mit Salpetersäure, weder von Bariumchlorid-, noch von Silbernitratlösung getrübt werden, noch sich bei Zusatz von Kaliumsulfocyanid roth oder beim Erwärmen mit Molybdänsäurelösung gelb färben oder einen ebenso gefärbten Niederschlag liefern und soll, mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt und zur Trockne verdampft, beim Wiederlösen in destillirtem Wasser keinen Rückstand (Kieselsäure) hinterlassen.

Natriumhydratlösung (Aetznatronlösung).

1) Man wendet reine, käufliche Natronlauge von 1,13 bis 1,15 spec. Gew. und einem Gehalt von 9—10 Procenten Natriumhydrat an. Dieselbe sei klar, farblos, möglichst frei von Kohlensäure und werde durch Ammoniumsulfidlösung nicht geschwärzt.

2) Zum Nachweis der Thonerde, wie zu den quantitativen Bestimmungen des Ammoniaks nach Frankland und Armstrong und der Oxydirbarkeit des Wassers nach Schulze wendet man nicht diese, sondern eine Natriumhydratlösung an, welche durch Auflösen von 1 Theil reinen käuflichen Natriumhydrats (aus Natrium) in 2 Theilen Wasser erhalten worden ist.

Die Lösung des vollständig reinen Natriumhydrats muss, in einer Silberschale zur Trockne verdampft, einen in destillirtem Wasser klar löslichen Rückstand liefern. Die mit etwa dem zwanzigfachen Volum reinen destillirten Wassers verdünnte Lösung darf, mit Salzsäure angesäuert und danach mit Ammoniak übersättigt, auch nach längerer Zeit keine Trübung geben (Thonerde), muss, nach dem Ansäuern mit Salpetersäure mit Molybdänsäurelösung erwärmt, farblos und klar bleiben (Phosphorsäure) und darf ebensowenig durch Nessler's Reagens gefärbt oder getrübt werden (Ammoniak).

Natriumphosphatlösung.

Man löst 1 Theil reines, käufliches Natriumphosphat (phosphorsaures Natrium) in 10 Theilen destillirten Wassers.

Die mit Ammoniak versetzte Lösung darf selbst beim Erwärmen nicht getrübt werden. Die Niederschläge, welche in der Lösung durch Bariumchlorid und Silbernitrat bewirkt werden, müssen bei Zusatz von verdünnter Salpetersäure vollständig und ohne Aufbrausen verschwinden.

Salpetersäure.

Man wendet reine, käufliche Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. an, welche 32—33 Procent Salpetersäure (HNO_3) enthält.

Die Salpetersäure muss farblos sein und darf, auf einem Platinblech verdampft, keinen Rückstand hinterlassen. Silbernitrat- und Bariumchloridlösung dürfen sie nicht trüben. Vor dem Zusatze dieser Reagentien ist die Säure stark mit destillirtem Wasser zu verdünnen, widrigenfalls salpetersaure Salze sich niederschlagen.

Silbernitratlösung (Höllensteinlösung).

Man löst 1 Theil käufliches, reines, geschmolzenes Silbernitrat in 20 Theilen destillirten Wassers auf.

Aus der Auflösung des Silbernitrats, deren Reaction neutral sein soll, muss durch verdünnte Salzsäure alles Feuerbeständige gefällt werden, so dass die von dem Silberchlorid abfiltrirte Flüssigkeit, auf einem Uhrglase verdampft, keinen Rückstand hinterlässt und von Schwefelwasserstoff nicht gefällt oder gefärbt wird.

Concentrirte Schwefelsäure.

Man wendet käufliche, rectificirte, reine Schwefelsäure von 1,83 spec. Gew. an.

Chemisch reine Schwefelsäure muss farblos sein; sie darf, in einem Proberöhrchen mit farbloser Eisensulfatlösung übergossen, sich an der Berührungsstelle nicht roth färben (Salpetersäure, Untersalpetersäure), — darf, mit 20 Theilen destillirten Wassers verdünnt, mit Stärkekleister versetzte Kaliumjodidlösung nicht bläuen (Untersalpetersäure), — muss mit reinem Zink und Wasser Wasserstoffgas liefern, welches beim Durchleiten durch eine glühende Glasröhre keinen Anflug von Arsen giebt, — muss, in einem Platingefässe erhitzt, sich vollständig verflüchtigen und, mit Weingeist vermischt, vollkommen klar bleiben (Blei, Calcium, Eisen).

Verdünnte Schwefelsäure.

Dieselbe wird bereitet, indem man 3 Volume destillirtes Wasser allmählich und unter Umrühren mit 1 Volum der obigen concentrirten reinen Schwefelsäure versetzt.

Schwefelwasserstoffwasser.

Man bereitet dasselbe, indem man Schwefelwasserstoffgas, mit Hülfe von verdünnter Schwefelsäure aus Schwefeleisen entwickelt, in ausgekochtes, möglichst kaltes, destillirtes Wasser leitet, bis das Gas gänzlich unabsorbirt entweicht. Ob das Wasser völlig mit Schwefelwasserstoff gesättigt ist, erkennt man am leichtesten, wenn man die Flasche mit dem Daumen verschliesst und ein wenig schüttelt. Wird alsdann ein Druck nach aussen fühlbar, so ist die Operation zu Ende, wird hingegen der Daumen nach innen gezogen, so kann das Wasser noch mehr Gas aufnehmen. Das Schwefelwasserstoffwasser muss in wohlverschlossenen Gefässen aufbewahrt werden, sonst erleidet es bald Zersetzung.

Die Lösung muss klar sein, im hohen Grade den Geruch nach Schwefelwasserstoff besitzen und mit Eisenchloridlösung einen starken Niederschlag von Schwefel geben; bei Zusatz von Ammoniak darf sie nicht schwärzlich werden und, in einem Platingefässe verdampft, keinen Rückstand hinterlassen.

Destillirtes Wasser.

Man destillirt Brunnenwasser aus wohlgereinigten Kupfer- oder Glasgefässen zu drei Viertheilen ab und wendet zur Condensation der Wasserdämpfe ein Kühlrohr von reinem Zinn oder einen Liebig'schen Glaskühler an.

Will man in jedem Falle ein von Ammoniak und salpetriger Säure vollständig freies destillirtes Wasser gewinnen, so vermische man das zu destillirende Wasser mit 2 Procent einer concentrirten Lösung von Kaliumpermanganat und lasse das Gemisch 24 Stunden stehen. Man destillirt, versetzt das Destillat mit einer geringen Menge von Kaliumhydrosulfatlösung (Lösung von saurem schwefelsaurem Kalium) und destillirt von Neuem, indem man die zuerst übergehenden Antheile des zweiten Destillats verwirft.

Wenn ein Apparat zur Verfügung steht, bei welchem die Wasserdämpfe durch Luftkühlung etc. zuerst unvollständig condensirt werden und danach erst zur weiteren Condensation in die Kühlschlange eintreten, so ist ein von Ammoniak und salpetriger Säure völlig freies destillirtes Wasser leicht zu gewinnen, wenn man das in dem Luftcondensationsapparat verdichtete, noch heisse Wasser abzieht und wohlbedeckt an einem vor Ammoniakdämpfen geschützten Orte erkalten lässt.

Bei der Destillation des Wassers kommt Alles darauf an, dass die anzuwendenden Apparate rein seien und dass das zu destillirende Wasser kein Ammoniak und entweder keine oder nur möglichst geringe Mengen von organischen (stickstoffhaltigen) Substanzen enthalte.

Ein continuirlich gehender Destillirapparat, wie er in den meisten grösseren Laboratorien im Gebrauche ist, liefert, insofern er mit gutem Wasser beschickt wird, fast absolut reines destillirtes Wasser.

Bei dem im Berliner Universitäts-Laboratorium angewandten Destillirapparat, welcher mit Berliner Leitungswasser gespeist wird, umspülen die heissen Wasserdämpfe ein System von Wasserbädern, werden dort theilweise verdichtet und treten danach erst in die Kühlschlange. Das zuerst condensirte, heiss abgezogene und erkaltete Wasser erwies sich in allen Fällen frei von Ammoniak; das in der Schlange verdichtete Wasser war bis auf kaum nachweisbare Spuren ebenfalls frei von diesen Verbindungen. Als man jedoch einmal absichtlich eine geringe Menge Ammoniak in die Destillirblase gebracht hatte, konnte in dem in der Schlange verdichteten Wasser länger als vier Wochen deutlich Ammoniak nachgewiesen werden; das zwischen den Wasserbädern condensirte Wasser war dagegen am zweiten Tage vollständig frei von demselben. Es ist dies ein Beweis, mit wie grosser Hartnäckigkeit die Gefässe Spuren von Ammoniak zurückhalten und wie sehr gerade heisse Wasserdämpfe geeignet sind, das destillirte Wasser von den letzten Spuren flüchtiger Verbindungen zu befreien.

Reines destillirtes Wasser muss farblos, geruchlos und geschmacklos sein, darf, in einem Platingefässe verdampft, nicht den geringsten Rückstand hinterlassen, mit Zinkjodidstärkelösung und verdünnter Schwefelsäure versetzt, nicht die geringste Bläuung (salpetrige Säure) und mit Nessler's Reagens vermischt, keine Gelbfärbung (Ammoniak) geben.

Zink.

Man wendet Stückchen von Zinkblech an, welche man durch Abwaschen und Behandeln mit verdünnter Salzsäure von äusseren Verunreinigungen befreit hat.

II. Zum qualitativen Nachweis einzelner Bestandtheile des natürlichen Wassers gebrauchte Reagentien, insofern dieselben nicht bereits in dem vorstehenden Abschnitte erwähnt sind.

Kalkwasser zur Prüfung auf Kohlensäure.

Man bereitet dasselbe, indem man frischgebrannten Kalk mit wenig destillirtem Wasser übergiesst und nach dem Zerfallen noch so viel Wasser hinzufügt, dass eine dünne Milch entsteht. Letztere füllt man in eine Flasche, schüttelt durch und lässt absetzen. Die klare Flüssigkeit, das Kalkwasser, wird in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt. Soll das Kalkwasser möglichst frei von Alkalien sein, so entferne man die zwei oder drei ersten Abgüsse und benutze nur die folgenden.

Das Kalkwasser muss empfindliches rothes Lackmuspapier blau, Curcumapapier stark braun färben und mit Natriumcarbonatlösung einen nicht zu geringen weissen Niederschlag geben. Zeigt es diese Eigenschaft nicht mehr, was bald geschieht, wenn es längere Zeit in Berührung mit der Luft war, so ist es unbrauchbar.

Zinkjodidstärkelösung zur Prüfung auf salpetrige Säure und Salpetersäure.

Man zerreibt 4 Grm. Stärkemehl in einem Porzellanmörser mit wenig Wasser und fügt die dadurch entstandene milchige Flüssigkeit unter Umrühren nach und nach zu einer zum Sieden erhitzten

Lösung von 20 Grm. käuflichem, reinem Zinkchlorid in 100 CC. destillirtem Wasser. Man setzt das Erhitzen unter Ergänzung des verdampfenden Wassers fort, bis die Stärke möglichst gelöst und die Flüssigkeit fast klar geworden ist. Man verdünnt mit destillirtem Wasser, setzt 2 Grm. käufliches, reines und trocknes Zinkjodid hinzu, füllt zum Liter auf und filtrirt. Die Filtration geht langsam von Statten, aber man erhält eine klare Flüssigkeit, welche, in einer gut verschlossenen Flasche im Dunkeln aufbewahrt, farblos bleibt.

Die Lösung, mit dem funfzigfachen Volum destillirten Wassers verdünnt, darf sich bei dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure durchaus nicht blau färben.

Indigolösung zur Prüfung auf Salpetersäure.

Man trägt 1 Theil fein zerriebenes, käufliches, reines Indigotin unter stetem Umrühren langsam und in kleinen Portionen in 6 Theile rauchende Schwefelsäure ein. Die Säure färbt sich dadurch sofort tief blau. Erhebliche Erwärmung ist zu vermeiden, weil dadurch ein Theil des Indigblaus zerstört wird; in einem solchen Falle empfiehlt sich die Abkühlung des Mischgefässes durch Einstellen in kaltes Wasser, so wie ein geringer Zusatz von concentrirter englischer Schwefelsäure. Wenn alles Indigotin eingetragen worden ist, bedeckt man das Gefäss, lässt kurze Zeit absetzen, giesst die blaue Flüssigkeit in die 40fache Menge destillirtes Wasser, mischt, filtrirt und hebt zum Gebrauche auf.

Alkalische Bleilösung zum Nachweis von Schwefelwasserstoff.

Man versetzt eine Auflösung von 1 Theil käuflichem, reinem Bleiacetat (essigsaurem Blei) in 10 Theilen destillirten Wassers mit so viel Natronlauge, dass ein anfangs entstandener Niederschlag wieder vollständig in Lösung gegangen ist. Die Lösung wird in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt.

Natriumcarbonatlösung (ammoniakfrei) bei dem Nachweis von Ammoniak gebraucht.

Man löst 1 Theil reine krystallisirte Soda in 2 Theilen destillirtem Wasser, kocht die Lösung so schnell als möglich bis zu zwei Dritttheilen ihres ursprünglichen Volums ein, füllt mit ammoniakfreiem destillirtem Wasser wieder auf und lässt in einem vor Ammoniakdämpfen geschützten Raume erkalten.

Alkalische Quecksilberkaliumjodidlösung (Nessler's Reagens) zur Prüfung auf Ammoniak.

50 Grm. Kaliumjodid werden in etwa 50 CC. heissen destillirten Wassers gelöst und mit einer concentrirten heissen Quecksilberchloridlösung in solcher Menge versetzt, dass der dadurch gebildete rothe Niederschlag aufhört, sich wieder zu lösen (20—25 Grm. Quecksilberchlorid sind hierzu erforderlich). Man filtrirt, vermischt mit einer Auflösung von 150 Grm. Kaliumhydrat in 300 CC. Wasser, verdünnt auf 1 Liter, fügt noch eine kleine Menge (etwa 5 CC.) der Quecksilberchloridlösung hinzu, lässt den Niederschlag sich absetzen und decantirt. Die Lösung muss in wohlverschlossenen Flaschen aufbewahrt werden; wenn sich nach längerem Stehen noch ein Bodensatz bildet, so hindert das ihre Anwendung nicht; man nimmt die zum Versuche nöthige Menge der darüber stehenden klaren Flüssigkeit mit einer Pipette heraus.

Kaliumsulfocyanidlösung (Rhodankaliumlösung) zur Prüfung auf Eisen.

Man löst 1 Theil käufliches, reines Rhodankalium in 10 Theilen destillirten Wassers.

Die Lösung muss, mit verdünnter reiner Salzsäure versetzt, klar bleiben.

Kaliumferrocyanidlösung (Lösung von gelbem Blutlaugensalz) zur Prüfung auf Eisen.

Man löst 1 Theil käufliches, gelbes Blutlaugensalz in 12 Theilen destillirten Wassers.

Molybdänsäurelösung zur Prüfung auf Posphorsäure.

Man löst 40 Grm. käufliches, reines Ammoniummolybdat (molybdänsaures Ammoniak) in 160 CC. 10procentiger Ammoniakflüssigkeit und 240 CC. Wasser auf und giesst die Lösung unter Umrühren in 1000 CC. 20procentiger Salpetersäure. Die Lösung darf durch schwaches Erwärmen (bis auf 60° C.) nicht getrübt werden, im anderen Falle fügt man noch etwas Salpetersäure hinzu.

Salpeter zur Prüfung auf Mangan.

Man wendet käufliches, reines Salpeterpulver an.

III. Bei den quantitativen Bestimmungen gebrauchte Reagentien und titrirte Lösungen.

II. Härtebestimmungen.

Kaliseife zu den Härtebestimmungen.

150 Theile Bleipflaster werden auf dem Wasserbade erweicht und mit 40 Theilen reinen Kaliumcarbonats verrieben, bis eine völlig gleichförmige Masse entstanden ist. Man zieht dieselbe mit starkem Alkohol aus, lässt absetzen, filtrirt die Flüssigkeit, wenn sie nicht vollständig klar ist, destillirt von dem Filtrat den Alkohol ab und trocknet die zurückbleibende Seife im Wasserbade.

1. *Methode von Clark.*

Bariumnitrat- oder Bariumchloridlösung zum Einstellen der Seifelösung.

Man löst 0,559 Grm. bei 100° C. getrocknetes reines Bariumnitrat oder 0,523 Grm. reines trocknes Bariumchlorid ($BaCl_2 + 2H_2O$) in destillirtem Wasser und füllt genau bis zum Liter auf; 100 CC. dieser Lösungen enthalten die 12 Mllgr. Kalk oder 12 deutschen Härtegraden äquivalente Menge Barium.

Bereitung der titrirten Seifelösung.

20 Theile der obigen Kaliseife werden in 1000 Theilen verdünnten Alkohols von 56° Tr. gelöst.

Darauf bringt man 100 CC. der soeben erwähnten Bariumchlorid- oder Bariumnitratlösung in das bei der Methode von Clark beschriebene Stöpselglas und lässt aus einer Bürette so lange von der obigen Seifelösung hinzufliessen, bis der characteristische Schaum entsteht; man wird hierzu weniger als 45 CC. Seifelösung gebrauchen. Diese zu concentrirte Seifelösung wird nun mit Alkohol von 56° Tr. so weit verdünnt, dass von der Seifelösung genau 45 CC. erforderlich sind, um in 100 CC. der Bariumnitrat- oder der Bariumchloridlösung die Schaumbildung hervorzurufen.

Angenommen, es seien 15 CC. der zu concentrirten Seifelösung zur Schaumbildung nöthig gewesen, so werden 15 Raumtheile derselben mit 30 Raumtheilen Alkohol von 56⁰ Tr. verdünnt, was mit Hülfe eines Mischcylinders sehr leicht geschehen kann. Selbstverständlich wird die verdünnte Seifelösung nochmals geprüft und je nach dem Ausfalle dieser Prüfung mit noch etwas Alkohol oder concentrirter Seifelösung versetzt, bis 45 CC. derselben genau 100 CC. der obigen Bariumnitrat- oder Bariumchloridlösung entsprechen.

2. *Methode von Boutron und Boudet.*

Bariumnitratlösung zum Einstellen der Seifelösung.

Man löst 0,574 Grm. reines, bei 100° C. getrocknetes Bariumnitrat in destillirtem Wasser und füllt genau bis zum Liter auf. 100 CC. dieser Lösung enthalten die 22 Mllgr. Calciumcarbonat, 40 CC. derselben die 8,8 Mllgr. Calciumcarbonat entsprechende Menge Barium; die Lösung zeigt also eine Härte von 22 französischen Graden.

Bereitung der titrirten Seifelösung.

Man löst 10 Theile der obigen Kaliseife in 260 Theilen Alkohol von 56° Tr., filtrirt die Lösung, wenn nöthig, noch heiss, lässt erkalten und füllt damit das Hydrotimeter bis zum Theilstriche über 0 an. Darauf bringt man 40 CC. der soeben erwähnten Bariumnitratlösung in das bei der Methode von Boutron und Boudet beschriebene Stöpselglas und setzt von der Seifelösung bis zur Schaumbildung hinzu. Werden hierzu weniger als 22 auf dem Hydrotimeter verzeichnete Grade gebraucht, so ist die zu concentrirte Seifelösung mit Alkohol von 56° Tr. zu verdünnen, bis genau 22° der Seifelösung 40 CC. der obigen Bariumnitratlösung entsprechen.

Eine so concentrirte Seifelösung setzt im Winter zuweilen Flocken ab; dieselben lösen sich leicht, wenn man die zugestöpselte Flasche in warmes Wasser stellt; der Titre der Lösung wird dadurch nicht verändert.

3. *Methode von Wilson.*

Calciumchloridlösung zum Einstellen der Seifelösung.

Man löst 0,215 Grm. reinen gepulverten Kalkspath in verdünnter Salzsäure, verdampft die Lösung auf dem Wasserbade bis zur staubigen Trockne, nimmt den Rückstand in destillirtem Wasser

auf und verdünnt die Lösung genau bis zum Liter. 100 CC. derselben enthalten genau die 12 Theilen Kalk entsprechende Menge neutrales Calciumchlorid. Man kann in diesem Falle nicht Bariumchlorid- oder Bariumnitratlösung an Stelle der Calciumchloridlösung anwenden, weil Bariumcarbonat unlöslicher als Calciumcarbonat ist und daher eine der obigen Calciumlösung entsprechende Bariumlösung durch die bei der obigen Methode angewandte concentrirte Natriumcarbonatlösung bereits gefällt wird.

Bereitung der titrirten Seifelösung.

20 Theile der obigen Kaliseife werden, wie bei der Methode von Clark, in 1000 Theilen verdünnten Alkohols von 56° Tr. gelöst. Darauf bringt man 100 CC. der soeben erwähnten Calciumchloridlösung in das bei der Methode von Clark beschriebene Stöpselglas, fügt 4 CC. einer gesättigten Natriumcarbonatlösung hinzu und lässt aus einer Bürette so lange von der obigen Seifelösung hinzufliessen, bis der characteristische Schaum erscheint; man wird hierzu weniger als 36 CC. der concentrirten Seifelösung gebrauchen. Man verdünnt die letztere in der für die Methode von Clark beschriebenen Weise mit Alkohol von 56° Tr., bis genau 36 CC. Seifelösung 100 CC. der obigen Calciumchloridlösung entsprechen.

Gesättigte Natriumcarbonatlösung.

Man übergiesst reine krystallisirte Soda mit wenig destillirtem Wasser und decantirt nach Verlauf einiger Stunden die Flüssigkeit von den ungelösten Krystallen.

III. Bestimmung des Kalkes.

Darstellung reiner Oxalsäure.

Man digerirt käufliche Oxalsäure 1—2 Tage mit absolutem Alkohol (aus käuflichem 96procentigem Alkohol durch längeres Stehenlassen über entwässertem Kupfersulfat (Kupfervitriol) oder gebranntem Kalk erhalten), filtrirt die heisse Lösung und entfernt aus dem Filtrat den grösseren Theil des Alkohols durch Destillation im Wasserbade. Aus der zurückbleibenden concentrirten Lösung scheidet sich beim Erkalten reine Oxalsäure ab, welche man aus Wasser umkrystallisirt, zwischen Papier vollständig abtrocknet und in einem wohlverschlossenen Glase zum Gebrauche aufbewahrt.

Reine Oxalsäure darf, auf Platinblech geglüht, keinen Rückstand hinterlassen.

1/10 normale Oxalsäurelösung.

6,3 Grm. reine, trockne Oxalsäure ($C_2H_2O_4 + 2H_2O$) werden zu 1 Liter gelöst; 1 CC. der Lösung entspricht 2,8 Mllgr. Kalk.

Kaliumpermanganatlösung (Chamäleonlösung), mit der obigen Oxalsäurelösung titrirt.

Man löst etwa 3 Gr. reines, käufliches Kaliumpermanganat in destillirtem Wasser und füllt die Lösung zum Liter auf.

Man lässt darauf 25 CC. der 1/10 normalen Oxalsäurelösung aus einer Bürette in eine 500—600 CC. fassende Kochflasche fliessen, fügt etwa 200 CC. destillirtes Wasser und 10 CC. reine concentrirte Schwefelsäure hinzu, erwärmt das Gemisch auf 50—60° C. und setzt aus einer Blase- oder Glashahnbürette so lange von der Chamäleonlösung hinzu, bis schwache Röthung eintritt.

Die verbrauchten CC. Chamäleonlösung bemerkt man auf der Flasche, sie entsprechen $25 \times 2,8 = 70$ Mllgr. Kalk.

V. Bestimmungen der Schwefelsäure.

1. *Gewichtsanalytische Methode.*

Verdünnte Bariumchloridlösung.

Man versetzt 1 Theil der unter den „Allgemeinen Reagentien“ beschriebenen Bariumchloridlösung mit 4—5 Theilen destillirten Wassers.

2. *Methode von Wildenstein.*

1/10 normale Bariumchloridlösung.

12,2 Grm. reines, trocknes, krystallisirtes Bariumchlorid ($BaCl_2 + 2H_2O$) werden in destillirtem Wasser zu 1 Liter gelöst.

1/10 normale Kaliumchromatlösung (neutral).

Man stellt sich zunächst durch wiederholtes Umkrystallisiren aus käuflichem doppelt chromsaurem Kalium ein schwefelsäurefreies Salz dar.

7,365 Grm. reines, trocknes Kaliumbichromat werden darauf in einer Literflasche in etwa 100 CC. destillirten Wassers gelöst und tropfenweise mit so viel reiner Ammoniakflüssigkeit versetzt, bis die rothe Farbe der Lösung in eine rein gelbe übergegangen und also neutrales Ammoniumkaliumchromat entstanden ist. Danach füllt man die Literflasche bis zur Marke mit destillirtem Wasser auf.

Werden gleiche Volumina dieser Lösung und der $^1/_{10}$ normalen Bariumchloridlösung vermischt, so darf die Flüssigkeit nach dem Absetzen des Niederschlags nicht gefärbt erscheinen und, klar abgegossen, durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure nicht getrübt werden; sie muss also frei von überschüssigem Chromsäuresalz und Bariumchlorid sein.

3. *Methode von Boutron und Boudet.*

Bariumchloridlösung 1 CC. = 1 deutsch. Härtegrade.

Man löst 4,357 Grm. reines, trocknes Bariumchlorid ($BaCl_2 + 2H_2O$) zu einem Liter, 1 CC. dieser Lösung enthält die 1 Mllgr. Kalk entsprechende Menge neutrales Bariumchlorid.

Titrirte Seifelösung.

Man wendet die bei der Methode von Clark gebrauchte Seifelösung an, von welcher 45 CC. 12 deutsche Härtegrade anzeigen.

VI. Bestimmung des Chlors.

$^1/_{10}$ normale Silberlösung.

Etwa 20 Grm. reines, käufliches Silbernitrat (Höllenstein) werden in 80—100 CC. destillirten Wassers gelöst; man filtrirt die Lösung, wenn sie trübe ist, und verdampft auf dem Wasserbade zur staubigen Trockne.

17 Grm. des trocknen Rückstandes werden zu 1 Liter Flüssigkeit gelöst, 1 CC. der Lösung enthält die 3,55 Mllgr. Chlor entsprechende Menge Silber.

Kaliumchromatlösung (neutral).

Man stellt durch Schmelzen von 14 Theilen reinem Kaliumbichromat und 10 Theilen reinem, chlorfreiem Kaliumnitrat (Salpeter)

neutrales gelbes Kaliumchromat dar oder benutzt das jetzt rein im Handel vorkommende Salz. Man macht zum Gebrauche eine kalt gesättigte Lösung.

VII. Salpetersäurebestimmungen.

1. *Methode von Schulze.*

Eisenchlorürlösung.

Man löst durch Abwaschen und Abätzen mit Salzsäure von äusseren Verunreinigungen befreite eiserne Nägel unter Erwärmen in Salzsäure, bis eine beim Erkalten krystallisirende Lösung entsteht. Man fügt darauf noch etwas Salzsäure hinzu und filtrirt so schnell als möglich durch ein faltiges Filter. Die klare, etwas grün gefärbte Lösung wird in einer wohlverschlossenen Flasche aufbewahrt.

Natronlauge als Sperrflüssigkeit.

Man löst 1 Theil reines, käufliches Natriumhydrat in 10 Theilen kochenden destillirten Wassers und bringt die Lösung noch heiss in eine Flasche, welche man mit einem durchbohrten Kautschuckstopfen verschliesst. In der Durchbohrung des Stopfens befindet sich das untere ausgezogene Ende einer mit Stückchen trocknen Kaliumhydrats gefüllten Glasröhre. Wenn die Lösung längere Zeit gestanden hat, so entfernt man vor Ausführung des Versuches die Luft aus derselben durch erneutes Auskochen.

2. *Methode von Reichardt.*

Man wendet dieselbe Eisenchlorür- und Natriumhydratlösung wie bei dem Verfahren von Schulze an.

$^1/_{10}$ normale Natronlauge.

4,2—4,5 Grm. reines, käufliches Natriumhydrat werden in destillirtem Wasser zu 1 Liter gelöst. 40 CC. der unter Bestimmung des Kalkes beschriebenen $^1/_{10}$ normalen Oxalsäurelösung werden mit destillirtem Wasser zu circa 100 CC. verdünnt und mit etwas empfindlicher Lackmustinctur versetzt. Darauf lässt man aus einer Bürette von der obigen Natriumhydratlösung hinzufliessen, bis ein Tropfen der letzteren die rothe Farbe der Lösung in eine blaue verwandelt. Man wird hierzu etwas weniger als 40 CC. Natronlauge gebrauchen und verdünnt, je nach dem Ausfalle des Ver-

suches, die zu concentrirte Natronlauge mit verschiedenen Mengen destillirten Wassers (im Mischcylinder), bis 40 CC. der Natronlauge genau 40 CC. der $^1/_{10}$ normalen Oxalsäurelösung entsprechen. Die verdünnte Lösung wird natürlich einer nochmaligen Prüfung unterworfen.

$^1/_{100}$ normale Natronlauge.

100 CC. der genau einstehenden $^1/_{10}$ normalen Natronlauge werden mit destillirtem Wasser zu 1 Liter verdünnt.

3. *Methode von Marx.*

Kaliumnitratlösung von bestimmtem Gehalt.

Man löst 1,871 Grm. reines, trocknes Kaliumnitrat (Salpeterpulver) in 1 Liter destillirten Wassers, 1 CC. dieser Lösung enthält 1 Mllgr. Salpetersäure ($N_2 O_5$).

Titrirte Indigolösung.

Man verdünnt die unter den Reagentien zum qualitativen Nachweis einzelner Bestandtheile des Wassers beschriebene Indigolösung so weit mit destillirtem Wasser, dass dieselbe anfängt, in 12—15 ^{mm} dicken Schichten durchsichtig zu werden. Darauf vermischt man genau 1 CC. der soeben erwähnten Kaliumnitratlösung mit 24 CC. destillirten Wassers, versetzt das Gemisch schnell mit 50 CC. reiner concentrirter Schwefelsäure und ermittelt in der bei der Methode von Marx beschriebenen Weise die Anzahl CC. Indigolösung, welche erforderlich ist, um der heissen Flüssigkeit eine grünlich blaue Färbung zu ertheilen. Man wiederholt den Versuch mit Gemischen aus 2 CC. der Salpeterlösung und 23 CC. Wasser, wie aus 3 CC. der Salpeterlösung und 22 CC. Wasser; man muss dabei genau die doppelte und dreifache Menge Indigolösung verbrauchen. Man wählt eine solche Concentration, dass 6—8 CC. der Indigolösung 1 Mllgr. Salpetersäure ($N_2 O_5$) entsprechen.

Concentrirte Schwefelsäure.

Man wendet die unter den „Allgemeinen Reagentien“ beschriebene reine concentrirte Schwefelsäure an.

VIII. Bestimmungen der salpetrigen Säure.

1. *Methode von Trommsdorf.*

Kaliumnitritlösung von bestimmtem Gehalt.

Man versetzt eine concentrirte Lösung von käuflichem Kaliumnitrit (salpetrigsaurem Kalium) mit Silbernitratlösung, filtrirt das ausgefällte Silbernitrit ab und wäscht es auf dem Filter mit wenig kaltem destillirtem Wasser. Man löst die Verbindung darauf in einer möglichst geringen Menge kochenden destillirten Wassers, stellt die Lösung zum Krystallisiren bei Seite, giesst sie danach von den ausgeschiedenen Krystallen ab und trocknet die letzteren durch Auspressen zwischen Fliesspapier.

0,406 Grm. reines, trocknes Silbernitrit werden in heissem destillirtem Wasser gelöst und durch eine reine Kalium- oder Natriumchloridlösung zersetzt. Nach dem Erkalten füllt man das Ganze, ohne von dem ausgeschiedenen Silberchlorid abzufiltriren, mit salpetrigsäurefreiem destillirtem Wasser zum Liter auf. Sobald der Niederschlag sich abgesetzt hat, verdünnt man 100 CC. der darüberstehenden klaren Flüssigkeit abermals zu 1 Liter und verwendet diese Lösung zu den Versuchen; 1 CC. derselben enthält 0,01 Mllgr. salpetrige Säure.

Der Titre einer solchen Lösung hält sich lange Zeit unverändert, wenn man Sorge trägt, sie im Dunkeln aufzubewahren.

Kaliumnitritlösung von bestimmtem Gehalt; direct aus dem Kaliumnitrit (salpetrigsaurem Kalium) des Handels dargestellt.

Man löst etwa 2,3 Grm. käufliches Kaliumnitrit in 1 Liter destillirten Wassers und ermittelt den Gehalt dieser Lösung an salpetriger Säure mit Hülfe der Feldhausen-Kubel'schen Methode. Man wendet zum Versuche 5—10 CC. an. Aus dem Resultate berechnet man die erforderliche Verdünnung, welche eintreten muss, um eine Lösung von einem Gehalt von 0,01 Mllgr. salpetriger Säure in 1 CC. zu erhalten. Die verdünnte Lösung wird natürlich nochmals geprüft.

Zinkjodidstärkelösung.

Man wendet die für die qualitative Prüfung auf salpetrige Säure beschriebene Zinkjodidstärkelösung an.

2. *Methode von Feldhausen-Kubel.*

$^1/_{100}$ normale Eisenlösung.

Man löst 3,92 Grm. reines, trocknes Eisenammoniumsulfat ($FeSO_4$, $(H_4N)_2SO_4 + 6aq$) in 1 Liter ausgekochten und wieder erkalteten destillirten Wassers.

$^1/_{100}$ normale Chamäleonlösung.

Man löst 0,34—0,36 Grm. käufliches Kaliumpermanganat in 1 Liter destillirten Wassers. Darauf werden 40 CC. der soeben erwähnten Eisenlösung mit destillirtem Wasser bis zu etwa 100 CC. verdünnt, mit 5 CC. verdünnter Schwefelsäure angesäuert und schliesslich mit der obigen Chamäleonlösung bis zur schwachen Röthung versetzt. Es ist zweckmässig, den Titre der Chamäleonlösung so zu stellen, dass 40 CC. derselben genau 40 CC. der $^1/_{100}$ normalen Eisenlösung entsprechen. 1 CC. Chamäleonlösung zeigt in diesem Falle 0,19 Mllgr. salpetrige Säure an; im anderen Falle dividirt man 1,9 durch die Anzahl CC. Chamäleonlösung, welche 10 CC. der $^1/_{100}$ normalen Eisenlösung entsprechen, um die Mllgr. salpetrige Säure zu erfahren, welche durch 1 CC. der Chamäleonlösung angezeigt werden.

Wenn reines Eisenammonsulfat nicht zur Verfügung steht, so kann man die verdünnte Chamäleonlösung auch mit $^1/_{100}$ normaler Oxalsäurelösung titriren. Man löst zu diesem Zwecke 0,63 Grm. reine trockne Oxalsäure in 1 Liter destillirten Wassers und ermittelt das Verhältniss dieser Lösung zu der verdünnten Chamäleonlösung genau, wie dies bei der für die quantitative Bestimmung des Kalkes gebrauchten $^1/_{10}$ normalen Chamäleonlösung beschrieben worden ist. Man kann in diesem Falle titrirte Eisenlösung auch aus dem Eisenvitriol des Handels bereiten (durch Lösen von 2,6—3 Grm. dieses Salzes zum Liter) und diese mit der auf $^1/_{100}$ normale Oxalsäurelösung gestellten Chamäleonlösung titriren.

IX. Bestimmungen des Ammoniaks.

1. *Methode von Frankland und Armstrong.*

Ammoniumchloridlösung (Salmiaklösung) von bestimmtem Gehalt.

3,147 Grm. reines Ammoniumchlorid, fein pulverisirt und bei 100° C. getrocknet, werden zu 1 Liter gelöst, 1 CC. dieser Lösung enthält 1 Mllgr. Ammoniak (H_3N).

Für die Zwecke des Versuches werden 50 CC. dieser concentrirten Lösung zu 1 Liter verdünnt, 1 CC. der verdünnten Lösung enthält danach $\frac{50}{1000} = 0{,}05$ Mllgr. Ammoniak.

Alkalische Quecksilberkaliumjodidlösung (Nessler's Reagens) und Natriumcarbonatlösung (ammoniakfrei).

Man wendet dieselben Lösungen an, wie sie für den qualitativen Nachweis des Ammoniaks beschrieben worden sind.

Natriumhydratlösung (ammoniakfrei).

Man wendet die schon unter den „Allgemeinen Reagentien" beschriebene ammoniakfreie Natronlauge an, welche durch Auflösen von 1 Theil reinem Natriumhydrat (aus Natrium) in 2 Theilen destillirten Wassers erhalten wird.

2. *Methode von Fleck.*

Alkalische Quecksilberkaliumjodidlösung (Nessler's Reagens).

Man wendet dieselbe Lösung wie bei der Methode von Frankland und Armstrong an.

Lösung von Natriumhyposulfit (unterschwefligsaurem Natrium).

Man löst 1 Theil käufliches, reines, krystallisirtes Natriumhyposulfit in 8 Theilen destillirten Wassers.

Magnesiumsulfatlösung (Bittersalzlösung).

Man löst 1 Theil käufliches, reines, krystallisirtes Magnesiumsulfat in 10 Theilen destillirten Wassers.

Die Lösung darf, mit Nessler's Reagens versetzt, nur eine weisse Fällung, aber durchaus keinen röthlich gefärbten Niederschlag geben (Abwesenheit von Ammoniak).

Titrirte Schwefelleberlösung.

In einem bedeckten Porzellantiegel werden 10 Grm. einer Mischung aus gleichen Theilen trocknen Natriumcarbonats (reiner

calcinirter Soda) und Kaliumcarbonats mit 4 Grm. Schwefelpulver bis zum ruhigen Fliessen geschmolzen. Man löst die erkaltete Masse in destillirtem Wasser, setzt 10 Grm. trocknes Natriumhydrat hinzu füllt das Ganze zum Liter auf, schüttelt um, lässt absetzen und filtrirt. Die klare, hochgelb gefärbte Lösung wird in gut verstöpselten Flaschen aufbewahrt.

Um den Wirkungswerth derselben festzustellen, bereitet man sich zunächst eine Quecksilberlösung von bestimmtem Gehalt. Man löst zu diesem Zwecke 9—10 Grm. reines, trocknes Quecksilberchlorid (Sublimat) in 1 Liter destillirten Wassers; 1,355 Theile Quecksilberchlorid entsprechen 1 Theil Quecksilber.

Man vermischt 10 oder 20 CC. dieser Lösung mit 8—16 CC. der Natriumhyposulfitlösung und 10—20 CC. destillirten Wassers und lässt zu dem Gemische aus einer Bürette unter Umrühren so lange von der Schwefelleberlösung hinzufliessen, bis ein Tropfen der Versuchsflüssigkeit, auf Bleipapier gebracht, einen bräunlichen Ring erzeugt. Der Versuch wird mehrere Male wiederholt; man verfährt dabei genau, wie dies bei der Methode von Fleck beschrieben worden ist.

Die verbrauchten CC. der Schwefelleberlösung entsprechen dem in 10 oder 20 CC. der Quecksilberlösung enthaltenen Quecksilber.

Bleipapier.

Man tränkt Streifen von weissem Filtrirpapier mit einer Lösung von käuflichem Bleiacetat (1 : 10), trocknet sie an einem vor Schwefelwasserstoff geschützten Orte und bewahrt sie in gut verschlossenen Gefässen auf.

3. *Methode von Miller.*

Ammoniumchloridlösung von bestimmtem Gehalt.

Man wendet, wie bei der Methode von Frankland und Armstrong, eine Ammoniumchloridlösung an, welche im CC. 0,05 Mllgr. Ammoniak enthält.

Alkalische Quecksilberkaliumjodidlösung (Nessler's Reagens).

Man wendet dieselbe Lösung wie zu den vorhergehenden Methoden an.

X. Bestimmung der durch organische Substanzen veranlassten Oxydirbarkeit des Wassers.

1. *Methode von Schulze.*

Natriumhydratlösung.

Man wendet, wie bei der Bestimmung des Ammoniaks nach Frankland und Armstrong, eine Natriumhydratlösung an, welche durch Auflösen von 1 Theil Natriumhydrat (aus Natrium) in 2 Theilen destillirten Wassers erhalten wird.

$^1/_{100}$ normale Oxalsäurelösung.

Man löst 0,63 Grm. reine krystallisirte Oxalsäure ($C_2H_2O_4 + 2$ aq.) in 1 Liter destillirten Wassers oder verdünnt 100 CC. der zu der Kalkbestimmung gebrauchten $^1/_{10}$ normalen Oxalsäurelösung zu 1000 CC.

Verdünnte Kaliumpermanganatlösung, mit $^1/_{100}$ normaler Oxalsäurelösung titrirt.

Man löst 0,32—0,34 Grm. käufliches, krystallisirtes Kaliumpermanganat in 1 Liter reinsten destillirten Wassers.

Zur Feststellung des Titres dieser Lösung werden 100 CC. reines destillirtes Wasser in einem etwa 300 CC. fassenden Kolben mit weitem Halse mit 5 CC. verdünnter Schwefelsäure versetzt und zum Sieden erhitzt. Darauf lässt man aus einer Chamäleonbürette 3—4 CC. der verdünnten Chamäleonlösung hinzufliessen, kocht 5—10 Minuten, entfernt vom Feuer und fügt aus einer Bürette 10 CC. der $^1/_{100}$ normalen Oxalsäurelösung hinzu. Schliesslich wird die farblos gewordene Flüssigkeit mit der verdünnten Chamäleonlösung bis zur schwachen Röthung versetzt. Die verbrauchten CC. entsprechen 6,3 Mllgr. Oxalsäure, welche sich in 10 CC. der $^1/_{100}$ normalen Oxalsäurelösung gelöst befinden, und enthalten genau 3,16 Mllgr. Kaliumpermanganat oder 0,8 Mllgr. für die Oxydation verfügbaren Sauerstoffs, welche zu der Umwandlung der obigen 6,3 Mllgr. Oxalsäure in Kohlensäure erforderlich sind.

2. *Methode von Kubel.*

Man wendet bei dieser Methode dieselbe $^1/_{100}$ normale Oxalsäurelösung und dieselbe damit titrirte Chamäleonlösung wie bei der Methode von Schulze an.

3. *Methode von Fleck.*

$^1/_{20}$ normale Kaliumjodidlösung.

Man löst 8,3 Grm. käufliches, reines, gepulvertes, durch Pressen zwischen Fliesspapier getrocknetes Kaliumjodid in destillirtem Wasser und füllt zum Liter auf.

Die Lösung darf durch verdünnte Schwefelsäure und Stärkelösung nicht gebläut werden.

Da es schwierig ist, vollständig trocknes Kaliumjodid zu erhalten, so muss der Titre der obigen Lösung controlirt werden.

Man verdünnt zu diesem Zwecke 20 CC. der $^1/_{20}$ normalen Kaliumjodidlösung mit dem doppelten Volum destillirten Wassers, fügt, wie bei der Bestimmung des Chlors, einige Tropfen einer neutralen Kaliumchromatlösung hinzu und lässt darauf von der ebenfalls bei der Bestimmung des Chlors beschriebenen $^1/_{10}$ normalen Silberlösung hinzufliessen, bis der gebildete gelbe Niederschlag eine schwach röthliche Färbung angenommen hat. Die Farbenunterschiede sind hierbei sehr wohl wahrzunehmen. Wurden zum Versuche weniger als 10 CC. der $^1/_{10}$ normalen Silberlösung gebraucht, so ist die obige Kaliumjodidlösung mit einer geringen Menge einer etwas concentrirteren Kaliumjodidlösung zu versetzen, bis 10 CC. der $^1/_{10}$ normalen Silberlösung genau 20 CC. der Kaliumjodidlösung entsprechen.

Alkalische Silberlösung.

Man löst 17 Grm. reines Silbernitrat in wenig destillirtem Wasser uud giesst diese Lösung in eine nicht zu verdünnte Auflösung von 50 Grm. käuflichen reinen Natriumhyposulfits (unterschwefligsauren Natriums) und 48 Grm. Natriumhydrat (Aetznatron) in destillirtem Wasser, schüttelt um, bringt das Volum der Flüssigkeit auf 1 Liter und kocht danach 10—15 Minuten in einem leicht bedeckten Kolben. Durch diese Operation werden die in dem destillirten Wasser oder den angewandten Reagentien eventuell in geringer Menge vorhandenen organischen Substanzen zerstört, zugleich wird eine den letzteren entsprechende Menge Silber ausgeschieden. Man lässt den Niederschlag sich absetzen und bewahrt die geklärte Lösung in geschwärzten Glasgefässen oder an einem dunkeln Orte auf, da dieselbe durch das Tageslicht nach längerer Zeit zersetzt wird.

Zur Feststellung des Titres werden 10 CC. der obigen alkalischen Silberlösung in einem Becherglase mit der fünf- bis sechs-

fachen Menge reinen destillirten Wassers vermischt. Darauf lässt man aus einer Bürette unter Umrühren so lange von der $^1/_{20}$ normalen Kaliumjodidlösung hinzufliessen, bis ein Tropfen der Versuchsflüssigkeit, auf einem weissen Porzellanteller mit einem Tropfen Chromsäurestärkelösung in Berührung gebracht, einen blauen Rand erzeugt. Eine Zersetzung des gleichzeitig mit übergeführten Silberjodids tritt erst nach sehr langer Berührung beider Tropfen ein und kann zu keinerlei Täuschung Veranlassung geben. Sollte man von der Kaliumjodidlösung schon zu viel hinzugesetzt haben, so lässt sich durch Zusatz von alkalischer Silberlösung die zu stark auftretende Bläuung wieder entsprechend abschwächen.

Chromsäurestärkelösung.

Man verreibt etwa 5 Grm. Stärkemehl mit wenig Wasser und trägt die milchige Flüssigkeit nach und nach in etwa 200 CC. siedendes Wasser ein. Man setzt das Kochen eine halbe bis eine Stunde fort, verdünnt mit dem gleichen Volum destillirten Wassers und lässt die ungelöste Stärke sich absetzen. 1 Raumtheil der geklärten oder nur wenig getrübten Stärkelösung wird vor dem Versuche mit 1 Raumtheile Kaliumchromatlösung (1 Theil rothes chromsaures Kalium zu 20 Theilen Wasser) und 1 Raumtheile concentrirter Salzsäure vermischt.

XI. Bestimmung der Alkalien.

Bariumhydratlösung (Barytwasser).

Man löst 1 Theil käufliches, reines, krystallisirtes Bariumhydrat ($Ba H_2 O_2 + 8$ aq.) in 20 Theilen heissen destillirten Wassers, filtrirt und bewahrt die Lösung in wohlverschlossenen Flaschen auf.

Das Barytwasser muss, nach Ausfällung des Baryts durch reine Schwefelsäure, ein Filtrat liefern, welches durch Alkohol nicht getrübt wird und, in einem Platingefässe verdampft, keinen Rückstand hinterlässt.

Platinchlorid.

Man übergiesst durch Auskochen mit Salpetersäure gereinigte Platinspäne in einem enghalsigen Kolben mit concentrirter Salzsäure und etwas Salpetersäure, erwärmt und setzt von Zeit zu Zeit nochmals geringe Mengen von Salpetersäure hinzu, bis alles Platin gelöst ist. Die Auflösung geht am schnellsten von Statten, wenn man den Kolben mit einem durchbohrten Korke verschliesst, in dessen

Durchbohrung sich eine zweifach gebogene Glasröhre befindet, und das freie Ende der letzteren einige Centimeter weit in Quecksilber eintaucht. Das Platin wird auf diese Weise mit der Salpetersäure unter etwas erhöhtem Drucke digerirt. Die Lösung wird unter Zusatz von Salzsäure im Wasserbade verdampft, der dickflüssige Rückstand in 10 Theilen destillirten Wassers gelöst, die Lösung filtrirt und zum Gebrauche aufbewahrt.

Die Platinchloridlösung muss, im Wasserbade zur Trockne verdampft, einen in Weingeist klar löslichen Rückstand liefern.

XII. Bestimmung der freien und halbgebundenen Kohlensäure.

Titrirte Oxalsäurelösung.

Man löst 2,864 Grm. reine trockne Oxalsäure ($C_2H_2O_4 + 2$ aq.) in 1 Liter destillirten Wassers. 1 CC. dieser Lösung fällt dieselbe Menge Kalk wie 1 Mllgr. Kohlensäure.

Titrirtes Kalkwasser.

Man wendet dasselbe Kalkwasser wie für die qualitative Prüfung auf Kohlensäure an.

Zur Feststellung des Titres versetzt man 45 CC. Kalkwasser mit einer geringen Menge empfindlicher Lackmustinctur und lässt darauf aus einer Bürette so lange von der soeben erwähnten Oxalsäurelösung hinzufliessen, bis die blaue Farbe der Lösung in eine rothe verwandelt wird und der zuerst bläulich erscheinende Niederschlag mit fast weisser Farbe zu Tage tritt. Der Versuch wird in einem Kölbchen vorgenommen, welches man beim Umschütteln mit dem Daumen verschliesst.

Empfindliche Lackmustinctur.

Man zieht Lackmus in Stücken so lange mit Alkohol von 85° Tr. aus, bis letzterer dadurch nur noch schwach violett gefärbt wird. Den Rückstand behandelt man mit destillirtem Wasser, wodurch ein in Weingeist unlösliches blaues Pigment gelöst wird. Die abfiltrirte Flüssigkeit erscheint bei dem Verdünnen mit wenig Wasser violett und wird durch stärkere Verdünnung rein blau.

Ein Theil der concentrirten Auflösung des blauen Pigments wird mit destillirtem Wasser verdünnt und so lange tropfenweise mit sehr verdünnter Säure (1—2 Tropfen verdünnte Schwefelsäure in 200 CC. Wasser) versetzt, bis die blaue Färbung der Lösung in

eine weinrothe übergegangen ist. Darauf setzt man von der concentrirten Auflösung hinzu, bis man die blaue Färbung soeben wiederhergestellt hat.

XIV. Bestimmung der Phosphorsäure.

Molybdänsäurelösung.

Die Bereitung derselben ist bereits bei der Beschreibung der Methode erwähnt worden.

Titrirte Uranlösung.

Man löst 10—15 Grm. gelbes Uranoxydnatron in Essigsäure, filtrirt die Lösung und verdünnt mit destillirtem Wasser zu 1 Liter.

Zur Festellung des Titres dieser Lösung stellt man sich zunächst eine Phosphorsäurelösung von bestimmtem Gehalt dar. Man löst zu diesem Zwecke 5,043 Grm. reines, nicht verwittertes, zerriebenes und durch Pressen zwischen Fliesspapier von dem hygroskopischen Wasser befreites Natriumphosphat ($Na_2HPO_4 + 12$ aq.) in 1 Liter destillirten Wassers; 1 CC. dieser Lösung enthält 1 Mllgr. Phosphorsäure (P_2O_5).

20 CC. dieser Lösung werden mit 5—6 CC. Essigsäure (29 bis 30procentiger) und etwa dem gleichen Volum destillirten Wassers versetzt. Man erhitzt das Gemisch in einem Becherglase auf 60—80° C. und lässt darauf aus einer Bürette von der Uranlösung hinzufliessen, bis ein Tropfen der Versuchsflüssigkeit, auf einem weissen Porzellanteller mit einem Tropfen stark verdünnter Kaliumferrocyanidlösung (gelber Blutlaugensalzlösung) zusammengebracht, eine schwache Bräunung hervorruft. Man muss Acht geben, dass der zu prüfende Tropfen nicht Antheile der Fällung enthalte und daher dem gebildeten Niederschlage einige Minuten Zeit geben, sich abzusetzen. Man verdünnt die Uranlösung, bis 1 CC. derselben 2 CC. der obigen Phosphorsäurelösung entspricht, also 2 Mllgr. Phosphorsäure (P_2O_5) anzeigt.

XVI. Bestimmung des Eisens und der Thonerde.

Bestimmung des Eisens.

Reines Zink.

Man wendet käufliches, reines Zink an; dasselbe muss frei von Eisen sein.

Zur Prüfung löst man dasselbe in Salzsäure, erhitzt die Lösung mit einigen Tropfen Salpetersäure und fügt Kaliumferrocyanidlösung hinzu; es darf dadurch keine Bläuung der Flüssigkeit hervorgerufen werden.

Titrirte Kaliumpermanganatlösung.

Man wendet dieselbe titrirte Chamäleonlösung, wie zur Bestimmung der salpetrigen Säure nach Kubel an; dieselbe kann auf Oxalsäure- oder auf Ammoniumeisensulfatlösung gestellt sein. 10 CC. $^1/_{100}$ normaler Oxalsäurelösung gebrauchen zur Oxydation dieselbe Menge Sauerstoff wie 2,8 Mllgr. Eisen in dem soeben genannten Doppelsalze.

XVIII. Bestimmung des Schwefelwasserstoffs.

$^1/_{10}$ normale Jodlösung.

Man trockne käufliches, reines, sublimirtes Jod längere Zeit im Exsiccator über Schwefelsäure. Enthält dasselbe Chlor, so muss es vorher nochmals sublimirt werden. Man vermischt es zu diesem Zwecke mit einem Viertel seines Gewichts Kaliumjodid und führt die Sublimation zwischen zwei grossen Uhrgläsern aus, von denen man das untere auf eine heisse Eisenplatte stellt.

Man bringt 12,7 Grm. reines, trocknes Jod in eine Literflasche, fügt eine Lösung von 20 Grm. reinem Kaliumjodid in 200 CC. Wasser hinzu und verdünnt mit destillirtem Wasser zum Liter, sobald sich alles Jod gelöst hat.

$^1/_{10}$ normale Natriumarsenitlösung (arsenigsaure Natriumlösung).

Man bringt 4,95 Grm. rein weisse, sublimirte arsenige Säure (As_2O_3) in eine Kochflasche, setzt 200 CC. destillirtes Wasser und 10—12 Grm. reines, krystallisirtes Natriumcarbonat hinzu und erhitzt längere Zeit bis zum gelinden Kochen. Erst dann beginnt eine lebhafte Entwickelung von Kohlensäure, das anfangs schwimmende Pulver sinkt unter und der pulverige Antheil vermindert sich zusehends. Man fügt noch einmal 12 Grm. krystallisirte Soda hinzu, im Ganzen also 20—25 Grm., und kocht bis zur vollständigen Lösung unter Ersatz des verdampften Wassers. Schliesslich lässt man erkalten, verdünnt mit kaltem, destillirtem Wasser, filtrirt in eine Liter-

flasche und füllt diese bis zur Marke an, indem man mit dem hierzu noch erforderlichen destillirten Wasser das Filter vollständig auslaugt.

Man verdünnt nun 20 CC. der obigen Natriumarsenitlösung mit dem dreifachen Volum destillirten Wassers, versetzt mit Stärkelösung und lässt $^1/_{10}$ normale Jodlösung bis zur deutlichen Bläuung der Versuchsflüssigkeit hinzufliessen. Man wird hierzu genau 20 CC. gebrauchen, im anderen Falle war die angewandte arsenige Säure nicht genügend rein.

Nitroprussidnatriumlösung.

Die Bereitung derselben ist bereits bei der Beschreibung der Methode angegeben worden.

XX. Bestimmung der Färbung.

Caramellösung.

Man löst 1 Grm. reinen Rohrzucker in 40—50 CC. destillirten Wassers, fügt 1 CC. verdünnte Schwefelsäure (1 Vol.: 3 Vol.) hinzu und kocht 10 Minuten. Darauf setzt man 1 CC. Natronlauge (1 Theil Natriumhydrat in 2 Theilen Wasser gelöst) hinzu und erhält die Flüssigkeit nochmals 10—12 Minuten im Sieden. Man lässt erkalten und füllt die erhaltene tief braune Lösung zum Liter auf.

Bemerkung zu dem Verschlusse der Büretten.

Die Anwendung von Quetschhähnen zum Verschliessen der Büretten ist mit dem Uebelstande verknüpft, dass die Gummischläuche an den zusammengepressten Stellen häufig fest zusammenkleben und dadurch nach kurzer Zeit unbrauchbar werden. Statt der Quetschhähne hat man im Berliner Universitäts-Laboratorium in letzterer Zeit practisch die folgende Vorrichtung angewandt:

Man bringt in dem Gummischlauche zwischen dem unteren Ende der Bürette und dem Abflussröhrchen ein an beiden Enden rundgeschmolzenes Stückchen Glasstab von etwa 15^{mm} Länge an; der Gummischlauch wird dadurch vollständig abgeschlossen. Soll nun die Flüssigkeit abfliessen, so drückt man den Gummischlauch mit zwei Fingern zur Seite; man kann durch stärkeres oder geringeres Drücken eine weitere oder engere freie Rinne erzielen und dadurch das Abfliessen der titrirten Lösungen noch besser, als mit Hülfe eines Quetschhahnes reguliren.

VII.

Anhang.

I. Berechnung der Analysen.

Durch die beschriebenen quantitativen Methoden werden die Metalle als Metalloxyde (die Alkalimetalle als Alkalichloride), die Säuren als Säureanhydride bestimmt. Die in einem Wasser sich findenden Metalle und Säuren kommen darin miteinander verbunden als Salze vor. Man pflegt die durch die Wasseranalyse ermittelten Resultate in der Weise zusammenzustellen, dass man das gefundene Chlor an Alkalimetalle bindet, den Rest der letzteren als Sulfate berechnet und die übrig bleibende Schwefelsäure als Calcium- oder Magnesiumsulfat in Rechnung bringt. Die durch Schwefelsäure nicht gebundenen Mengen der Metalle Calcium und Magnesium kommen als Carbonate in dem Wasser vor. Ist kein Chlor oder keine Schwefelsäure vorhanden, oder reicht die Menge des Chlors und der Schwefelsäure zur Sättigung der gefundenen Alkalimetalle nicht aus, so sind auch diese als Carbonate zu berechnen. Kieselsäure, Eisen und Aluminium sind in dem natürlichen Wasser, wenn überhaupt, doch nur in so geringer Menge vorhanden, dass man dieselben bei der Berechnung der Analysen vernachlässigen darf; man führt die Kieselsäure gewöhnlich als solche, das Eisen und Aluminium zusammen als Eisenoxyd und Thonerde auf. Die salpetrige Säure kommt mit Ammoniak, vielleicht auch mit organischen Basen verbunden in dem Wasser vor; die geringen Mengen dieser Säure, welche sich möglicherweise in den natürlichen Wassern finden, bedürfen bei der Berechnung keiner Berücksichtigung. Die Salpetersäure nahm man bisher an Ammoniak, die darüber restirende an Calcium oder Magnesium gebunden an; wir werden sogleich zeigen, dass der zweite Theil dieser Annahme, sicher vollständig begründet bei reinen, von ungehörigen Zuflüssen freien natürlichen Wassern, bei durch organische Substanzen verunreinigten Wassern nicht zutrifft.

Wir geben hierunter die in vier natürlichen Wassern ausgeführten vollständigen Analysen, deren einzelne Bestimmungen bei der Erläuterung der Methoden als Beispiele dienten:

In 100 000 Theilen Wasser sind gefunden worden:

I.

	Feste Rückstände bei 180° C. getrocknet.	Feste Rückstände geglüht.	Kaliumchlorid $KaCl$.	Natriumchlorid $NaCl$.	Kalk CaO ponderal.	Magnesia MgO ponderal.	Ammoniak H_3N n. Miller.
Wasser Nr. I. . . .	181,00	161,00	22,36	33,40	43,23	3,46	0,44
„ „ II. . .	20,72	15,52	0,38	4,38	6,38	—	0,004
„ „ III. . .	76,52	65,12	8,06	8,82	22,62	1,51	— .
„ „ IV. . .	36,40	29,20	1,62	5,25	11,92	—	0,18

	Eisenoxyd und Thonerde $Fe_2O_3 + Al_2O_3$.	Kieselsäure SiO_2.	Chlor Cl.	Schwefelsäure SO_3 ponderal.	Salpetersäure N_2O_5 n. Marx.	Salpetrige Säure N_2O_3.	Freie und halbgebundene Kohlensäure CO_2.
Wasser Nr. I. . . .	0,6	3,7	20,59	43,14	10,44	—	24,3
„ „ II. . .	0,3	1,3	2,48	—	—	Spuren	4,8
„ „ III. . .	—	0,8	5,32	26,20	5,62	Spuren	11,1
„ „ IV. . .	0,4	1,2	3,19	3,20	—	—	8,7

II.

Deutsche Härtegrade nach Clark.

	Gesammthärte	Bleibende Härte	Vorübergehende Härte
Wasser Nr. I.	46,75	21,52	25,23
„ „ II.	6,17	1,90	4,27
„ „ III.	25,12	15,00	10,12
„ „ IV.	11,56	3,24	8,32.

III.

Zur Oxydation der organischen Substanzen in 100 000 Theilen Wasser waren erforderlich nach Schulze:

Wasser Nr. I.	3,22 Thl.	Kaliumpermanganat od.	0,81 Thl.	Sauerstoff.
„ „ II.	1,47 „	„	„ 0,37 „	„
„ „ III.	1,48 „	„	„ 0,37 „	„
„ „ IV.	2,04 „	„	„ 0,51 „	„

Die einzelnen Resultate sind im Folgenden in der oben angegebenen Weise zusammengestellt worden, auch hat man dabei die durch Ammoniak nicht gebundene Salpetersäure als Calciumnitrat und erst das darüber restirende Calcium als Calciumcarbonat berechnet:

Theile in 100,000 Theilen Wasser:

	Wasser Nr. I.	Wasser Nr. II.	Wasser Nr. III.	Wasser Nr. IV.
Natriumchlorid $Na Cl$	33,40	4,09	8,82	5,25
Natriumcarbonat $Na_2 C O_3$	—	0,25	—	—
Kaliumchlorid $Ka Cl$	0,67	—	—	—
Kaliumsulfat $Ka_2 S O_4$	25,33	—	9,41	1,89
Kaliumcarbonat $Ka_2 C O_3$	—	0,33	—	—
Ammoniumnitrat $(H_4 N) N O_3$	2,07	—	—	—
Calciumsulfat $Ca S O_4$	53,53	—	37,18	3,96
Calciumnitrat $Ca (N O_3)_2$	13,74	—	8,53	—
Calciumcarbonat $Ca C O_3$	29,46	11,39	7,86	18,37
Magnesiumcarbonat $Mg C O_3$	7,26	—	3,17	—
Eisenoxyd u. Thonerde $Fe_2 O_3 + Al_2 O_3$	0,60	0,30	—	0,40
Kieselsäure $Si O_2$	3,70	1,30	0,80	1,20
Summa	169,76	17,66	75,77	31,07

Der verhältnissmässig hohe Kieselsäuregehalt dieser Wasser, namentlich der des Wassers Nr. I., rührt von in den Flüssigkeiten unendlich fein vertheilten thonigen Trübungen her, welche weder durch Absetzenlassen, noch durch Filtriren vollständig zu entfernen waren und daher als Kieselsäure gefunden wurden.

Der bei der Berechnung in keiner Weise ins Gewicht fallende Ammoniakgehalt des Wassers Nr. IV. ist vernachlässigt worden.

Die Atomgewichte der bei den Untersuchungen gewöhnlicher Wasser in Frage kommenden Elemente sind die folgenden:

Aluminium	Al	= 27,5	Magnesium	Mg	= 24,0
Calcium	Ca	= 40,0	Natrium	Na	= 23,0
Chlor	Cl	= 35,5	Sauerstoff	O	= 16,0
Eisen	Fe	= 56,0	Silicium	Si	= 28,0
Kalium	Ka	= 39,0	Stickstoff	N	= 14,0
Kohlenstoff	C	= 12,0	Wasserstoff	H	= 1,0.

Die obige Zusammenstellung trifft bei der Mehrzahl der Wasser, welche dem Untergrunde namentlich stark bevölkerter Orte entstammen, nicht in allen Punkten zu; eine allgemeine, jeder Eventualität Rechnung tragende Vorschrift zur Berechnung der Analysen giebt es aber nicht und kann es der Natur der Sache nach nicht geben. Wir werden daher im Folgenden nicht sowohl versuchen, die vorstehende, trotz dieser Mängel im Allgemeinen gute Vorschrift zu verbessern, als vielmehr uns bemühen, an Beispielen die Gründe zu entwickeln, welche die Existenz bestimmter Verbindungen in den natürlichen Wassern andeuten, um so die Verhältnisse klarer zu stellen, unter welchen eine modificirte Berechnungsweise eintreten muss.

Wenn die Voraussetzungen, welche die oben angeführte Zusammenstellung rechtfertigen, der Wirklichkeit entsprechen, so muss die Gesammtmenge der fixen Basen und des Ammoniaks, welche zur Sättigung der gleichzeitig anwesenden Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure erforderlich sind, in dem ausgekochten Wasser vorhanden sein und in ganz bestimmter Beziehung zu der durch den Versuch ermittelten bleibenden Härte des Wassers stehen.

Berücksichtigt man die längst bekannte[1]) Thatsache, dass sich Calciumbicarbonat durch Kochen nicht vollständig abscheiden lässt, dass selbst nach Austreibung aller sogenannten halbgebundenen Kohlensäure noch 3,5 Theile Calciumcarbonat in 100 000 Theilen Wasser gelöst bleiben, welche somit 2 deutsche Grade von der bleibenden Härte jedes ursprünglich Calciumbicarbonat enthaltenden Wassers ausmachen sollten, so muss sich, immer unter der Annahme, dass die obenbezeichnete Gruppirung der einzelnen Bestandtheile die richtige sei, die bleibende Härte eines Wassers leicht berechnen lassen, wenn der Gehalt desselben an Alkalien, Ammoniak, Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure bekannt ist.

Diese Rechnung ist bei den obigen vier Beispielen ausgeführt worden und sind die berechneten und direct gefundenen Werthe zum

---

[1]) A. W. Hofmann, Journ. of the chem. soc. 1852, IV. XVI, 381. Birnbaum, die Brunnenwasser der Stadt Carlsruhe S. 8.

Vergleiche nebeneinandergestellt. Bei Wasser Nr. I. hat man die durch Seifelösung bestimmte bleibende Härte durch die Kalk- und Magnesiabestimmung in dem ausgekochten Wasser controlirt und richtig befunden; die bleibende Härte der übrigen drei Wasser ist wiederholt und übereinstimmend mit Hülfe derselben Seifelösung ermittelt worden.

Bleibende Härte = Theile Kalk in 100 000 Theilen Wasser.

	Berechnet.	Gefunden.
Wasser Nr. I. . . .	28,73	21,52
„ „ II. . . .	2,00	1,90
„ „ III. . . .	20,21	15,00
„ „ IV. . . .	3,63	3,20.

Nur bei Wasser Nr. II. und IV., von denen Nr. II. weder Schwefelsäure noch Salpetersäure, Nr. IV. nur sehr geringe Mengen Schwefelsäure enthält, ergiebt sich zwischen beiden Werthen eine genügende Uebereinstimmung; die bei den stärker verunreinigten Wassern Nr. I. und III. durch Rechnung erhaltenen Zahlen sind dagegen durchaus abweichende und ganz abnorme.

Dieselben zeigen unzweifelhaft, dass bei diesen Wassern die vorhandenen fixen Basen und das Ammoniak zur Sättigung der gleichzeitig anwesenden Säuren nicht ausreichen, und da sowohl die ursprünglichen, wie die ausgekochten Wasser vollständig neutral reagirten, so gelangt man ungezwungen zu der Annahme, dass der durch die Analyse festgestellte Ueberschuss von Säuren an organische Basen gebunden sein muss.

Welche Säure aber mit letzteren in Verbindung vorhanden ist, lässt sich mit Bestimmtheit nicht entscheiden; man kann in Bezug hierauf nur mehr oder weniger begründete Vermuthungen hegen.

Die Ansicht, welche wir uns aus den angestellten Versuchen und gemachten Beobachtungen gebildet haben, ist die folgende:

Die in den, einem verunreinigten Untergrunde entstammenden Wassern vorhandene Salpetersäure ist, wie nach einer anderen Richtung hin ein Theil der darin vorkommenden Kohlensäure, das Endproduct eines oxydirend wirkenden Verwesungsprocesses stickstoffhaltiger organischer Substanzen. Dieser repräsentirt jedoch erst die zweite Phase von Umwandlungen, welche letztere erleiden; sie sind vorher bereits durch einen vorzugsweise reducirend wirkenden Fäulnissprocess chemisch verändert worden.

Als Endproduct dieses ersten Umwandlungsprocesses tritt Ammoniak auf; es bleibt jedoch die Möglichkeit durchaus nicht ausgeschlossen, sondern es ist vielmehr wahrscheinlich, dass zwischen

Ammoniak und den ursprünglichen stickstoffhaltigen organischen Stoffen eine Reihe von Uebergangsproducten bestehen, welche als mehr oder weniger hochconstituirte, substituirte Ammoniake aufzufassen sind und mit mehr oder weniger basischen Eigenschaften begabt sein werden.

Da nach eigenen und den mir vorliegenden Analysen die in derartigen Wassern beobachteten Mengen Ammoniak zu keiner Zeit in einem Verhältnisse zu der darin (gleichzeitig oder später) aufgefundenen Salpetersäure stehen, so ist die Annahme einer directen Bildung der Salpetersäure aus den soeben erwähnten Uebergangsproducten gerechtfertigt. Da diese Körper basische Eigenschaften haben werden, so kann es nicht auffallen, wenn sie bei einem raschen Auslaugeprocess, wie er im Boden vor sich geht, in Verbindung mit Salpetersäure bleiben und so in die Brunnenwasser gelangen.

Es ist durchaus kein Grund vorhanden, weshalb in dem Brunnenwasser, das doch stets nur eine verdünnte Lösung der verschiedenen Stoffe ist, sofort und selbst durch Kochen eine Umsetzung zwischen den Ammonium- und substituirten Ammoniumnitraten auf der einen und den gleichzeitig gelösten Erdalkalibicarbonaten auf der anderen Seite eintreten soll.

Das Vorhandensein starker Basen oder basischer Carbonate wirkt bei der Salpeterbildung vielleicht nur dadurch fördernd, dass diese Substanzen bei längerer Berührung die organischen Basen aus ihrer Verbindung mit Salpetersäure frei machen, sie so immer von Neuem der oxydirenden Wirkung der Luft preisgeben und dadurch die weitere, partielle Oxydation derselben zu Salpetersäure veranlassen.

Es kann gegen die Annahme des Vorhandenseins derartiger organischer Basen im Brunnenwasser der Einwand erhoben werden, dass dieselben bei den jetzt üblichen Methoden zur Bestimmung des Ammoniaks (Nessler's Probe) als Ammoniak gefunden werden müssen. Schon bei den Bestimmungen des Ammoniaks (Seite 94) haben wir hervorgehoben, dass dies nicht der Fall ist.

Wenn Salpetersäure wenigstens theilweise in Verbindung mit organischen Basen vorhanden ist, so erklärt sich auch die sonst auffallende Erscheinung, dass in stark salpetersäurehaltigem Brunnenwasser fast ausnahmslos auch grössere Mengen organischer Stoffe gefunden werden.

Vernachlässigt man bei der Berechnung der bleibenden Härte von Wasser Nr. I. und III. die Salpetersäure und das Ammoniak, so erhält man Zahlen, welche sich in folgender Weise mit den direct gefundenen Werthen von diesen und den bereits angeführten von Wasser Nr. II. und IV. vergleichen lassen:

Bleibende Härte = Theile Kalk in 100 000 Theilen Wasser.

	Berechnet.	Gefunden.
Wasser Nr. I.	24,04	21,52
„ „ II.	2,00	1,90
„ „ III.	17,31	15,00
„ „ IV.	3,63	3,20.

Die berechneten Werthe sind bei Wasser Nr. I. und III. noch unbedeutend zu hoch; aber es ist auch fraglich, ob grössere Mengen vorhandenen Gypses oder Magnesiumsulfats nicht die Löslichkeit des Calciumcarbonats beeinträchtigen, so zwar, dass dadurch eine vollständigere Abscheidung der Erdalkalibicarbonate bei längerem Kochen bewirkt werde.

Aus den bisher gemachten Beobachtungen und Versuchen glauben wir folgern zu dürfen, dass bereits 20 bis 22 Theile Gyps (entsprechend 12 Theilen Kalk) in 100 000 Theilen Wasser eine nahezu vollständige Abscheidung des Calciumbicarbonats beim Kochen veranlassen.

Die berechnete, bleibende Härte von Wasser Nr. I. und III. stellt sich, nach Abzug von 2 für gelöstes Calciumcarbonat früher in Rechnung gebrachten Härtegraden, im Vergleiche mit der direct gefundenen Härte dieser und derjenigen der reineren Wasser Nr. II. und IV. wie folgt:

Bleibende Härte = Theile Kalk in 100 000 Theilen Wasser.

Wasser Nr. I.	22,04	21,52
„ „ II.	2,00	1,90
„ „ III.	15,31	15,00
„ „ IV.	3,63	3,20.

Die so berechneten Zahlen stimmen, wie ersichtlich, nahezu mit den durch den Versuch gefundenen überein und zeigen nur geringe Abweichungen, wie sie sich innerhalb der Beobachtungsfehler auch bei den reinern Wassern Nr. II. und IV. ergeben.

Wenn es somit im höchsten Grade wahrscheinlich ist, dass die Salpetersäure in den verunreinigten Brunnenwassern im Allgemeinen nicht als Calcium- oder Magnesiumsalz vorkommt, so bleibt doch der Fall nicht ausgeschlossen, dass Nitrate, ja auch Chloride der letztgenannten Metalle auf irgend eine Weise in ein solches, wie überhaupt in ein natürliches Wasser gelangen können; dieselben geben sich aber sofort durch eine entsprechende Erhöhung der bleibenden Härte zu erkennen. Durch wiederholte Versuche, bei denen wir stark verunreinigte Wasser mit sehr kleinen Mengen dieser Salze versetzten, haben wir dies unzweifelhaft nachweisen können.

Immerhin lässt sich durch die Bestimmung der bleibenden

Härte ein Anhaltspunkt für die an Calcium oder Magnesium zu bindenden Antheile der gefundenen Salpetersäure gewinnen.

Da nach der obigen Auseinandersetzung in den Wassern Nr. I. und III. keine Antheile der gefundenen Mengen Salpetersäure mit Calcium, Magnesium oder irgend einem anderen Metall verbunden vorkommen können, so sind die durch das vorhandene Ammoniak nicht gesättigten Mengen Salpetersäure bei der Berechnung der in den ursprünglichen Wassern vorkommenden rein anorganischen Salze zu vernachlässigen; die in der Tabelle aufgeführten Mengen Calciumnitrat sind danach als Calciumcarbonat zu berechnen. Die als Bicarbonate gelösten Mengen Calciumcarbonat würden danach bei Wasser Nr. I. nicht 29,46 (Tabelle Seite 163), sondern 37,84, bei Wasser Nr. III. nicht 7,86 (Tabelle Seite 163), sondern 13,06 betragen.

Wenn aber Nitrate der Erdalkali- oder der Alkalimetalle auch in dem ursprünglichen Wasser nicht vorhanden sind, so ist es doch wahrscheinlich, dass sie sich bei dem Eindampfen des Wassers durch Umsetzung der Nitrate organischer Basen mit den Carbonaten der Erdalkalimetalle bilden; nimmt man an, dass diese Umsetzung eine vollständige sei, so ist durch die zuerst gemachte Zusammenstellung (Tabelle Seite 163) wenigstens die wirkliche Zusammensetzung der in dem Verdampfungsrückstande enthaltenen Mineralsubstanz gegeben. Aus der Differenz zwischen dem gefundenen Gewichte des Verdampfungsrückstandes und dem Gewichte der aus den Resultaten der Analyse auf die zuerst angegebene Weise berechneten anorganischen Salze müsste sich dann die Menge der in dem Wasser vorhandenen nicht flüchtigen organischen Substanzen ergeben.

Auch auf diese Weise hat man die organischen Substanzen in dem Wasser quantitativ bestimmen wollen.

Eine solche Bestimmung kann auf Genauigkeit nur dann Anspruch machen, wenn das untersuchte Wasser eine verhältnissmässig geringe Anzahl von Mineralsubstanzen enthält und wenn über die Gruppirung der einzelnen Bestandtheile zu einander kein Zweifel obwaltet.

Bei Wassern, welche eine grössere Anzahl anorganischer Substanzen, namentlich auch Salpetersäure und Schwefelsäure enthalten, verliert eine derartige Bestimmung bedeutend an Werth, weil es ungewiss ist, ob die obige Gruppirung der einzelnen anorganischen Bestandtheile des Verdampfungsrückstandes, von welcher namentlich die Menge der in Rechnung zu bringenden und nicht direct bestimmten Kohlensäure abhängt, vollständig der Wirklichkeit entspricht, weil der bei 180° C. getrocknete Rückstand bei Anwesenheit von Gyps etc. noch geringe Mengen von Hydratwasser zurückhalten

kann und weil bei einer grösseren Anzahl von auszuführenden Bestimmungen Fehler bis zu 2—3 Gewichtstheilen, immer auf 100 000 Theile Wasser bezogen, nicht wohl zu vermeiden sind.

Wir geben im Folgenden die auf diese Weise in den obigen vier Wassern bestimmten Mengen nicht flüchtiger organischer Substanzen:

1) Der Verdampfungsrückstand des Wassers Nr. I. beträgt 181,00 Gewichtstheile, es sind darin nach der obigen Zusammenstellung 169,76 Gewichtstheile anorganischer Salze enthalten; in 100 000 Theilen Wasser finden sich danach 181,00 — 169,76 = 11,24 Theile nicht flüchtige organische Substanzen.

2) 100 000 Theile Wasser Nr. II. enthalten danach 20,72 — 17,66 = 3,06 nicht flüchtige organische Substanzen.

3) 100 000 Theile Wasser Nr. III. enthalten danach 76,52 — 75,77 = 0,75 Theile nicht flüchtige organische Substanzen.

4) 100 000 Theile Wasser Nr. IV. enthalten danach 36,40 — 31,07 = 5,33 Theile nicht flüchtige organische Substanzen.

Nur die für die Wasser Nr. II. und IV. auf diese Weise festgestellten Werthe sind genaue, weil diese Wasser eine nur kleine Anzahl verschiedener Mineralsubstanzen enthalten, über deren Gruppirung zu einander man nicht zweifelhaft sein kann; die für die Wasser Nr. I. und III. ermittelten Zahlen werden dagegen aus den oben angeführten Gründen nur annähernde sein.

Wir stellen hierunter die sich aus der obigen Differenz ergebenden Mengen nicht flüchtiger organischer Substanzen, mit den durch den Glühverlust ermittelten Mengen dieser Stoffe und den zur Oxydation der organischen Stoffe in 100 000 Theilen Wasser erforderlichen Theilen Kaliumpermanganat (nach Schulze bestimmt) zusammen:

Theile in 100 000 Theilen Wasser:

	Nicht flüchtige organ. Stoffe aus der obig. Diff.	Nicht flüchtige organ. Stoffe d. Glühverlust ermittelt.	Theile Kaliumpermanganat, zur Oxydation erforderlich.
Wasser Nr. I.	11,24	20,00	3,22
„ „ II.	3,06	5,20	1,47
„ „ III.	0,75	11,40	1,48
„ „ IV.	5,33	7,20	2,04.

Wenn die in der ersten Columne angeführten Zahlen auch nur bei den Wassern Nr. II. und IV. genaue, bei den Wassern Nr. I. und III. nur annähernde sind, so zeigen sie doch unzweideutig, dass man aus dem Glühverlust durchaus nicht auf die Menge der in dem

Wasser vorhandenen nichtflüchtigen organischen Substanzen schliessen darf; namentlich, wenn in dem untersuchten Wasser, wie in den Wassern Nr. I. und III., gleichzeitig Schwefelsäure und Salpetersäure, die durch verbrennende organische Stoffe zersetzt werden, in grösserer Menge vorkommen.

Der zu hohe Glühverlust der Wasser Nr. II. und IV. ist durch geringe Mengen von Alkalichloriden bedingt, welche sich bei der Verbrennungstemperatur der von den organischen Substanzen herrührenden Kohle verflüchtigt haben. Ein weiterer Verlust an Mineralsubstanz wird bei dem Glühen der Rückstände der obigen vier Wasser dadurch eingetreten sein, dass die vorhandenen Chloride, Sulfate und Nitrate auch unter dem Einflusse des hinzugefügten Ammoniumcarbonats theilweise in Carbonate verwandelt worden sind.

Der in Bezug auf die Folgerungen aus dem Glühverlust von uns Seite 18 gethane Ausspruch wird durch diese Thatsachen bestätigt.

Die obigen Zahlen zeigen ferner, dass die absolute Gewichtsmenge der nicht flüchtigen organischen Substanzen bei verschiedenen Wassern in einem durchaus verschiedenen Verhältnisse zu der Menge des zu der Oxydation der organischen Stoffe überhaupt erforderlichen Kaliumpermanganats steht; verschiedene Wasser enthalten eben nicht immer gleichartige und namentlich nicht ausschliesslich nichtflüchtige, sondern verschiedene organische Substanzen. Eine noch in der letzten Zeit häufig gemachte Annahme, wonach durch Multiplication der zur Oxydation erforderlichen Theile Kaliumpermanganat mit 5 die Menge der organischen Substanzen und besonders der nicht flüchtigen, im Verdampfungsrückstande vorhandenen, sich ergeben sollte, ist daher nicht länger aufrecht zu erhalten.

Wenn man annehmen darf, dass die grosse Mehrzahl der verunreinigten Wasser ihre bleibende Härte, so lange dieselbe hoch ist und 12 Härtegrade übersteigt, fast ausschliesslich gelösten Sulfaten des Calciums und Magnesiums verdankt und dass auch die niederen permanenten Härtegrade darin nur durch diese Salze und sehr geringe Mengen von Calciumcarbonat (bis 2 Theilen Kalk entsprechend) veranlasst werden, so kann man doch aus der bekannten bleibenden Härte durchaus nicht die Gesammtmenge der vorhandenen Schwefelsäure erschliessen oder die gefundene Schwefelsäure, wie dies früher zuweilen geschehen ist, ausschliesslich als Calciumsulfat (Gyps) in Rechnung bringen; dies erhellt z. B. aus folgenden Zahlen:

Theile Schwefelsäure (SO_3) in 100 000 Theilen Wasser:

	Aus der bleibenden Härte berechnet, bei IV. nach Abzug von 2 Härtegraden für Calciumcarbonat.	Gefunden.
Wasser Nr. I. . . .	30,7	43,1
„ „ II. . . .	21,4	26,2
„ „ IV. . . .	1,8	3,2.

Wohl aber erlaubt die Differenz zwischen der so berechneten und wirklich gefundenen Schwefelsäuremenge in allen Fällen, wo nicht auch Nitrate der Erdalkalimetalle einen Theil der bleibenden Härte veranlassen — nach unseren bereits mitgetheilten Erfahrungen also bei der Mehrzahl der verunreinigten, selbst salpetersäurehaltigen Wasser —, einen berechtigten Schluss auf die Menge der vorhandenen Alkalisulfate und speciell des Kaliumsulfats.

Diese Voraussetzung steht im Einklange mit der bisherigen Berechnungsweise, wonach das gefundene Chlor als Alkalichlorid, der Rest der Alkalien als Sulfate berechnet werden. Die Rechnung selbst ist nur umgekehrt, da sie bei den Erdalkalisulfaten beginnt; sie wird durch folgende Zahlen gestützt:

Theile Kaliumsulfat in 100 000 Theilen Wasser:

	Aus der obigen Differenz berechnet.	Aus dem nicht an Chlor gebundenen Kalium berechnet.
Wasser Nr. I. . .	26,9	25,4
„ „ II. . .	10,4	9,4
„ „ IV. . .	2,1	1,9.

Ein bedeutender Unterschied zwischen der gefundenen und der aus der bleibenden Härte berechneten Schwefelsäuremenge, das heisst also ein bedeutender Gehalt an Kaliumsulfat, zeigt sich gewöhnlich nur bei stark verunreinigten Wassern; man darf daher eine grosse derartige Differenz rückschliessend als eines der Zeichen für die Verunreinigung des Wassers gelten lassen.

Eine frühere Annahme, wonach dem gefundenen Chlor die Gesammtmenge der vorhandenen Alkalien entsprechen soll, trifft bei reineren Wassern zu; aber schon die zuletzt angeführten Zahlen zeigen, dass sie bei den verunreinigten Brunnenwassern absolut falsch ist. Dies erhellt noch mehr aus einem Vergleiche der durch die Analyse direct gefundenen Werthe mit den aus dem vorhandenen Chlor berechneten Zahlen:

Theile in 100 000 Theilen Wasser:

	Gefundene Gesammtmenge der Alkalien als Natriumchlorid berechnet.	Gesammtmenge der Alkalien aus dem vorhandenen Chlor als Natriumchlorid berechnet.
Wasser Nr. I. . .	51,1	33,9
„ „ II. . .	4,6	4,1
„ „ III. . .	15,1	8,8
„ „ IV. . .	6,5	5,3.

Auch hier zeigen die verunreinigten Wasser Nr. I. und III. die grössten Abweichungen.

Dagegen entspricht das gefundene Chlor sehr annähernd dem durch die Analyse direct ermittelten Gehalt eines Wassers an Natriumchlorid, wie die folgenden, schon bei der Bestimmung des Chlors Seite 53 angeführten Zahlen zeigen:

Theile Natriumchlorid in 100 000 Theilen Wasser:

	Direct gefunden.	Aus dem Chlorgehalt berechnet.
Wasser Nr. I. . . .	33,4	33,9
„ „ II. . . .	4,4	4,1
„ „ III. . . .	8,8	8,8
„ „ IV. . . .	5,2	5,3.

Man kann daher bei der Berechnung des Kaliumsulfats aus dem gefundenen Kalium die geringen, eventuell an Chlor zu bindenden Antheile des letzteren meist vernachlässigen.

II. Erforderliche Eigenschaften eines guten Trinkwassers.

Seitdem der Einfluss der Beschaffenheit von Boden, Luft und Wasser auf den Gesundheitszustand der Bevölkerung nicht mehr geleugnet werden kann, ist die Frage: „Wie muss gutes Trinkwasser beschaffen sein?“ immer und immer von Neuem aufgeworfen und ihre Lösung von den verschiedensten Seiten versucht worden. Wenn nun auch die Ansichten über die zulässigen Quantitäten einzelner in den Wassern eventuell vorkommender Substanzen hie und da von einander abweichen, so dürfen doch die folgenden Grundsätze jetzt als allgemein anerkannte gelten:

Ein tadelloses Trinkwasser muss den folgenden Anforderungen entsprechen:

1) Das Wasser muss klar, farblos und geruchlos sein.

2) Die Temperatur des Wasser darf in verschiedenen Jahreszeiten nur innerhalb weniger Grade (4—6° C.) schwanken.

3) Das Wasser darf nur wenig Kaliumpermanganat und wenig Silber (aus einer alkalischen Silberlösung) reduciren und durchaus keine organisirte Materie (mikroskopische Pilze etc.) enthalten.

4) Das Wasser darf kein Ammoniak, keine salpetrige Säure und nur geringe Mengen von Salpetersäure enthalten.

5) Das Wasser darf nicht grössere Mengen von Chloriden und Sulfaten, namentlich von Kaliumsulfat, enthalten. Die Menge des

letzteren ergiebt sich, wie Seite 171 erläutert, für diesen Zweck genau genug aus der Differenz zwischen der aus der bleibenden Härte berechneten und der wirklich gefundenen Schwefelsäure.

6) Das Wasser darf nicht zu hart sein und namentlich nicht grössere Mengen von Magnesiumsalzen enthalten.

7) Das Wasser muss wohlschmeckend sein, d. h. muss gelöste, sich beim Erhitzen entwickelnde Gase, besonders Sauerstoff und Kohlensäure (meist als halbgebundene vorhanden), enthalten.

Diese Anforderungen finden in folgenden Thatsachen ihre Begründung:

1) Suspendirte Substanzen, umsomehr, wenn sie organische Stoffe enthalten, sind unter allen Umständen Verunreinigungen des Wassers, allerdings von minderer Bedeutung als die folgenden, da sie durch Filtriren leicht zu entfernen sind.

Deutlich gefärbte und übelriechende Wasser sind zu verwerfen, weil die Färbung derselben fast immer durch grössere Mengen gelöster organischer Substanzen veranlasst wird, der Geruch aber von zersetzten oder in Zersetzung begriffenen organischen Stoffen oder von deren Einwirkung auf gleichzeitig gelöste Sulfate (Schwefelwasserstoff) herrührt.

2) Die Beeinflussung der Temperatur des Bodens und damit der Temperatur des den letzteren durchtränkenden Wassers durch die Sonnenwärme erstreckt sich nur bis auf eine Entfernung von 15, höchstens von 20 Fuss von der Oberfläche der Erde. Quellen aus dieser Tiefe zeigen daher meist die mittlere Jahrestemperatur des Bodens. Je mehr Tagewasser, welche in Städten und stark bevölkerten oder sehr industriellen Orten überhaupt stets mit faulenden Abgängen verunreinigt sind, direct oder möglichst direct in den Brunnen eindringen, um so höher wird die Temperatur des darin befindlichen Wassers im Sommer, um so niedriger im Winter sein.

3) Die reducirende Einwirkung der Wasser auf Kaliumpermanganatlösung wird gewöhnlich ausschliesslich durch organische Substanzen (siehe Correction für vorhandene salpetrige Säure) und nur äusserst selten durch hierbei ins Gewicht fallende Mengen von Eisenoxydulsalzen hervorgerufen; die reducirende Einwirkung der Wasser auf alkalische Silberlösung wird durch leicht zersetzbare organische Stoffe, äusserst selten wie oben durch Eisenoxydulsalze, veranlasst.

Vorhandene thierische oder pflanzliche Gebilde werden allgemein für gesundheitsgefährlich gehalten.

4) Ammoniak gelangt meist als Zersetzungsproduct, salpetrige Säure und Salpetersäure als Oxydationsproducte stickstoffhaltiger organischer Substanzen in das Wasser; alle diese Verbindungen,

welche an und für sich unschädlich sind, kommen fast immer zugleich mit anderweitigen, eventuell schädlichen Zersetzungsproducten derartig organischer Substanzen oder mit noch nicht zersetzter oder eben in Zersetzung begriffener stickstoffhaltiger organischer Materie in dem Wasser vor.

5) Ein grosser Gehalt des Wassers an Kochsalz und Kaliumsulfat stammt meist aus dem menschlichen oder thierischen Harn, die erstere Verbindung auch aus den Abgangwassern der Küchen etc.; beide Verbindungen, wenn sie in grösserer Menge in dem Wasser zugegen sind, deuten daher ebenfalls auf eine Verunreinigung desselben durch organische, eventuell faulende organische Substanzen.

Wasser, welche verhältnissmässig grössere Mengen von Sulfaten des Calciums, Magnesiums oder der Alkalimetalle enthalten, wirken, wenn sie anhaltend genossen werden, durch diese Salze schädlich auf die Verdauungswerkzeuge ein.

6) Eine bedeutende Härte, und namentlich eine beträchtliche bleibende Härte ist ein Zeichen von vorhandenen Sulfaten der Erdalkalimetalle; häufig enthalten sehr harte Wasser grössere Mengen namentlich von Magnesiumsalzen, welche nach der Ansicht vieler Aerzte sämmtlich schädlich wirken.

7) Die unter 7 präcisirte Anforderung begründet sich selbst.

Wie ersichtlich sind für die Beurtheilung der Beschaffenheit eines Trinkwassers besonders die Stoffe wichtig, welche eine vorhergehende Verunreinigung desselben durch mit faulenden organischen Substanzen geschwängerte, ungehörige Zuflüsse anzeigen.

Man hat versucht, für die verschiedenen im Wasser möglicherweise vorkommenden Substanzen Grenzwerthe aufzustellen und ist hierbei im Ganzen zu folgenden Ergebnissen gelangt:

a. Organische Substanzen. 100 000 Theile eines guten Trinkwassers sollen nicht mehr als 0,6—0,8, höchstens 1 Theil Kaliumpermanganat reduciren.

Ein ähnliches Verhältniss für reducirtes Silber aus der alkalischen Silberlösung ist bis jetzt nicht festgestellt worden.

b. 100 000 Theile eines guten Trinkwassers dürfen:

1) nicht mehr als 0,5—1,5 Theile Salpetersäure (N_2O_5),
2) nicht mehr als 2—3 Theile Chlor (Cl),
3) nicht mehr als 8—10 Theile Schwefelsäure (SO_3),
4) keine oder nur nicht bestimmbare Spuren von Ammoniak und salpetriger Säure enthalten und dürfen
5) nicht mehr als 50 Theile feste Rückstände beim Verdampfen hinterlassen.

c. Die Härte eines guten Trinkwassers soll nicht mehr als 18—20 deutsche Härtegrade betragen.

Es braucht kaum bemerkt zu werden, dass ein Wasser als Trinkwasser nicht absolut zu verwerfen ist, weil ein oder zwei der soeben angeführten Werthe dabei überschritten werden, und dass man erst durch die Bestimmung möglichst aller der soeben angeführten Substanzen einen vollständig genügenden Einblick in die Beschaffenheit desselben erlangt. So ist z. B. das Wasser Nr. II., das Berliner Leitungswasser (Analyse siehe Seite 162 und 163), als Trinkwasser brauchbar, obschon es eine etwas grössere Menge von Kaliumpermanganat als die soeben angegebene reducirt; denn in allen übrigen Eigenschaften entspricht es den gestellten Anforderungen. Das Wasser Nr. I., Wasser aus dem Brunnen des chemischen Universitäts-Laboratoriums, ist dagegen als Trinkwasser entschieden zu verwerfen, das Wasser Nr. III., Wasser aus einem Brunnen der königlichen Porzellanmanufactur, muss wegen seines hohen Gehalts an Salpetersäure und Schwefelsäure etc. als Trinkwasser mindestens beanstandet werden, und das Wasser Nr. IV., Wasser aus einem Brunnen derselben Fabrik, welches einen übeln Geruch besitzt, ist aus diesem Grunde und weil es zugleich eine grössere Menge von Kaliumpermanganat reducirt, Ammoniak und eine nicht unbedeutende Menge von Chlor enthält, als Trinkwasser zurückzuweisen.

Reichardt[1]) hat, um die Zulässigkeit von allgemeinen Grenzwerthen zu prüfen, Mittelzahlen für die Bestandtheile der, verschiedenen Gebirgsformationen entstammenden reinen, d. h. von ungehörigen Zuflüssen bewohnter Orte etc. freien natürlichen Wasser aufzustellen versucht; seine bisherigen Untersuchungen haben ihn dabei zu folgenden Resultaten geführt:

1) 100 000 Theile natürliches Wasser, welches der Granitformation entstammt, enthalten im Mittel:

Feste Rückstände.	Salpetersäure.	Chlor.	Schwefelsäure.	Kalk.	Magnesia.
2,44	—	0,33	0,39	0,97	0,25.

Dieselben reduciren 0,3—0,4 Theile Kaliumpermanganat; die Härte des Wassers beträgt im Mittel 1,27 deutsche Grade.

2) 100 000 Theile natürliches Wasser, welches der Formation des bunten Sandsteins angehört, enthalten im Mittel:

Feste Rückstände.	Salpetersäure.	Chlor.	Schwefelsäure.	Kalk.	Magnesia.
12,5—22,5	Spur	0,42	0,88	7,3	4,8.

---

[1]) Dr. Wittstein's Vierteljahrsschrift für Pharmacie, Bd. XXII, 14.

Dieselben reduciren 0,27 Theile Kaliumpermanganat; die Härte des Wassers beträgt im Mittel 13,96 deutsche Grade.

3) 100 000 Theile natürliches Wasser, welches der Formation eines dolomitischen Muschelkalks angehört, enthalten im Mittel:

Feste Rückstände.	Salpetersäure.	Chlor.	Schwefelsäure.	Kalk.	Magnesia.
41,88	0,23	Spur	— 3,1	14,0	6,5.

Dieselben reduciren 0,1 Theil Kaliumpermanganat; die Härte des Wassers beträgt im Mittel 23,1 deutsche Grade.

4) 100 000 Theile Wasser einer Gypsquelle enthielten:

Feste Rückstände.	Salpetersäure.	Chlor.	Schwefelsäure.	Kalk.	Magnesia.
236,5	—	1,61	110,8	76,6	12,3.

Dieselben reducirten nicht bestimmbare Mengen von Kaliumpermanganat; die Härte des Wassers betrug 92,75 deutsche Grade.

Wie ersichtlich, sind bei den von Reichardt erhaltenen Resultaten die oben aufgestellten Grenzwerthe nur in wenigen Fällen, bei den festen Rückständen, der Schwefelsäure und der Härte überschritten worden, die grosse Mehrzahl der vorstehenden Zahlen bleibt dagegen weit hinter den aufgestellten allgemeinen Grenzwerthen zurück. Es ist dies ein Beweis, dass letztere in keinem Falle zu niedrig gegriffene sind. Durch die wenigen Ausnahmen verlieren sie durchaus nicht an Werth; denn ein Wasser ist nicht nur seiner unnatürlichen, sondern unter Umständen auch seiner natürlichen Verunreinigungen wegen als Trinkwasser zurückzuweisen. Wohl aber erhellt aus Reichardt's Zahlen von Neuem, wie wichtig für die Beurtheilung der additionellen unnatürlichen Verunreinigungen die Berücksichtigung der Gebirgsformation ist, welcher das betreffende Wasser entstammt.

III. Das Wasser zu gewerblichen Zwecken.

Wie ein zu gewerblichen Zwecken verwendbares Wasser beschaffen sein muss, lässt sich im Allgemeinen nicht feststellen, da diese Zwecke selbst zu verschiedene sind. Ein weiches Wasser, welches beim Eindampfen nur wenig feste Rückstände hinterlässt, wird gewöhnlich das brauchbarste sein.

Zum Beispiel für die Verwendung des Wassers zum Speisen der Dampfkessel sind die Bestimmungen der festen Rückstände, der gesammten und bleibenden Härte, wie der Schwefelsäure von grösster Wichtigkeit.

Da man in diesem und ähnlichen Fällen bei der ersten Bestimmung von weiteren Schlussfolgerungen absieht, so genügt es, das Gewicht des bei 100° C. getrockneten Rückstandes zu bestimmen.

Wir wollen diese Frage (die Verwendung des Wassers als Speisewasser der Dampfkessel) nicht berühren, ohne einiger chemischer Mittel zur Verhütung der Kesselsteinbildung bei Wassern, welche erhebliche Mengen von Sulfaten (Gyps etc.) enthalten, zu gedenken.

Für gypshaltige Wasser eignet sich zunächst die Soda (Natriumcarbonat), welche sich mit dem Gyps umsetzt; es scheidet sich pulverförmiges Calciumcarbonat ab und Natriumsulfat bleibt in Lösung. Dieses Mittel, von Kuhlmann und Fresenius empfohlen, wird von Anderen wohl mit Unrecht für schädlich gehalten, da ein Ueberschuss desselben auf die Kesselwände, namentlich durch Angreifen von Löthstellen, Verkittungen etc., nachtheilig wirken soll. Trotzdem ist anzurathen, davon dem Wasser nicht mehr oder nur sehr wenig mehr hinzuzusetzen, als zur Zersetzung des vorhandenen Gypses erforderlich ist. Genau genug kann man die nöthige Menge durch Bestimmung der bleibenden Härte ermitteln. Dieselbe rührt namentlich bei sehr harten Wassern (siehe Seite 167 und 170) fast ausschliesslich von Calciumsulfat her; man hat daher für jeden deutschen Grad der bleibenden Härte auf 100 000 Theile Wasser 1,9 Theile reine calcinirte Soda (Na_2CO_3 = 100procentig) zu nehmen, woraus sich die nöthige Menge einer Soda von geringerem, aber bestimmtem Gehalt leicht berechnen lässt. Von einer 80procentigen Soda würden auf 100 000 Theile Wasser für einen deutschen bleibenden Härtegrad 2,4 Theile erforderlich sein.

Ein vortreffliches Mittel ist ferner das Bariumchlorid, welches jetzt zu einem verhältnissmässig billigen Preise in den Handel kommt. Das Calciumsulfat zersetzt sich mit dem Bariumchlorid in der Weise, dass sich lösliches Calciumchlorid und Bariumsulfat bildet, welches letztere sich als schweres Pulver abscheidet und seines hohen specifischen Gewichtes wegen (4,5) nur bei sehr gut eingerichtetem Abblaserohre durch einfaches Abblasen entfernt werden kann. Da die ganze Menge der in dem Wasser vorhandenen Schwefelsäure (auch die an Alkalimetalle gebundene) durch Bariumchlorid gefällt wird, so ist, um die nöthige Menge festzustellen, eine Schwefelsäurebestimmung in dem Wasser auszuführen. Auf ein Theil Schwefelsäure in 100000 Theilen Wasser sind 2,6 Theile reines wasserfreies Bariumchlorid ($BaCl_2$) zu nehmen, woraus sich die nöthige Menge des unreinen, wasserhaltigen, käuflichen Präparats von bekanntem Gehalt leicht ergiebt. Man kann auch so verfahren, dass man in den Kessel ein gewisses Quantum Bariumchlorid, in

Wasser gelöst, bringt, z. B. auf 3000 Kilogrm. Wasser 2½ Kilogr. des Salzes, und nun während des Betriebes jeden Tag eine kleine Probe Wasser aus dem Kessel nach völligem Absetzen oder Filtriren mit Schwefelsäure prüft, ob noch Bariumchlorid im Ueberschusse vorhanden ist, was durch Entstehung einer weissen Trübung angezeigt wird. Man erfährt so bald, wie viel Tage das zugesetzte Bariumchlorid zur Zersetzung der im Wasser vorhandenen Sulfate ausreichend ist, und berechnet danach die nöthige Menge für jeden Tag, wobei ein geringer Ueberschuss des Salzes zu empfehlen ist.

Der Umstand, dass Bariumchlorid sehr giftig ist, verbietet dessen Anwendung, wenn das heisse Wasser des Kessels zum Waschen z. B. von Essgeschirren der Arbeiter etc. benutzt wird.

Um die nöthige Menge beider Mittel gegen Kesselstein für grössere Mengen Wasser leicht berechnen zu können, folgen die Gewichte verschiedener Maasse Wasser in Kilogrammen:

1 preussisches Quart wiegt	1,145	Kilogrm.
1 braunschweigisches Quartier wiegt .	0,936	„
1 Liter wiegt	1,000	„
1 Pariser Cubikfuss wiegt	34,27	„
1 rheinl. „ „	30,91	„
1 englischer „ „	28,30	„

Sehr häufig kommt man in die Lage, hartes Wasser, welches seine Härte gelösten Bicarbonaten der Erdalkalimetalle verdankt, weicher machen zu müssen. Schon früher wurde erwähnt, dass die gelösten Bicarbonate der Erdalkalimetalle durch Kochen fast vollständig abgeschieden werden (bis auf 3,5 Theile Calciumcarbonat in 100 000 Theilen Wasser und noch weiter, wenn auch Sulfate der Erdalkalimetalle zugegen sind), indem Kohlensäure entweicht und einfache Carbonate niederfallen. Im Grossen ist das Kochen nicht wohl auszuführen; man erreicht dort nach Clark's Vorschlag denselben Zweck durch Versetzen des Wassers mit Kalkmilch. Die Bicarbonate werden dadurch zu einfachen unlöslichen Carbonaten zersetzt und die freie und halbgebundene Kohlensäure wird ebenfalls als neutrales Calciumcarbonat gefällt.

Man bestimmt durch einen Vorversuch, wie viel Kalk auf ein gewisses Volum Wasser zur Bindung der überschüssigen Kohlensäure nöthig ist. Dieser Versuch ist von Zeit zu Zeit zu wiederholen, da zu verschiedenen Zeiten der Gehalt an fortzuschaffender Kohlensäure wechselt und ein Ueberschuss an Calciumhydrat sorgfältig zu vermeiden ist, weil derselbe das Wasser wieder härter machen würde. Es ist deshalb Regel, nur etwa ⅘ des nöthigen Kalks (der berech-

neten Menge in Form von Kalkmilch) zuzusetzen; in diesem Falle bleibt etwas Calciumcarbonat, etwa $^1/_6$ der ursprünglich vorhandenen Menge, als Bicarbonat in Lösung. Um zu sehen, ob man Kalkmilch im Ueberschusse hinzugesetzt hat, fügt man zu einer kleinen Menge des geklärten Wassers einige Tropfen Silberlösung, welche in diesem Falle bräunlich gefällt wird. Ausser den Carbonaten der Erdalkalimetalle werden bei diesem Verfahren auch die organischen Substanzen des Wassers, wenigstens zum grossen Theile, entfernt.

Da bei einer unzureichenden Menge der Kalkmilch das gebildete Calciumcarbonat sich schlecht absetzt, rasch dagegen beim Ueberschusse, so verfährt man zweckmässig so, dass man die nöthige Menge der Kalkmilch nicht sofort zu der ganzen Menge des zu reinigenden Wassers setzt, sondern zu $^2/_3$—$^3/_4$ desselben und dann erst, nachdem der Niederschlag sich gebildet hat, den Rest des Wassers hinzufügt, um den Ueberschuss des Kalks zu beseitigen. Der Niederschlag setzt sich dann in 8—12 Stunden ab, so dass das klare Wasser abgezogen werden kann. Um Zeit und Mühe zu ersparen, geschieht die Mischung des Wassers mit der Kalkmilch durch zwei gleichzeitig arbeitende Pumpen, von denen die eine das Wasser liefert, die andere aus einem Behälter die Kalkmilch, welche durch eine Rührvorrichtung fortwährend agitirt wird. Durchmesser der Pumpenkolben und die Hubhöhen sind so berechnet, dass jeder Hub die beiden Flüssigkeiten in dem durch den Vorversuch ermittelten Verhältnisse liefert.

Der Kochsalzgehalt des Wassers muss bestimmt werden, wenn dasselbe z. B. in Zuckerfabriken zur Verdünnung des Saftes benutzt werden soll. So wie in diesen Fabriken ein grosser Gypsgehalt des Wassers von grossem Nachtheile ist, weil dadurch die Kohle der Filter gypshaltig wird, so ist auch ein irgend beträchtlicher Kochsalzgehalt sehr schädlich; derselbe ruft das Feuchtwerden der Zuckerbrode hervor. Der Kochsalzgehalt soll in einem zu benanntem Zwecke brauchbaren Wasser 50 Theile in 100 000 Theilen nicht erreichen.

Im Betreff der Mittel zur Reinigung des Wassers durch Filtration etc. verweisen wir auf die ausführlichen Lehrbücher der chemischen Technologie und erwähnen im Folgenden nur noch einen Versuch, welcher in der letzten Zeit mit Erfolg in England gemacht worden ist, um die mit Faecalmassen etc. beladenen Abgangwasser der Städte (Sewage) unschädlich zu machen und in einen für die Industrie wieder brauchbaren Zustand zu bringen. Das dabei angewandte Verfahren beruht auf dem Mitniederfallen der organischen und anderen Verunreinigungen bei einer in dem Wasser durch

hinzugesetztes saures Calciumphosphat und Kalkmilch erzeugten Fällung von neutralem Calciumphosphat. Das Wasser, welches nach dieser Behandlung noch geringe Mengen von Ammoniak und organischen Substanzen beigemengt enthält, soll durch Versetzen mit einer kleinen Quantität einer kalt gesättigten Lösung von Braunstein in Salzsäure und nachherige Filtration durch Sand in einen trinkbaren Zustand gebracht werden können.

Witthread hat auf dieses Verfahren ein Patent genommen.

REGISTER.

A.

B.

C.

E.

V.

W.

Z.

Berichtigung.

Seite 28, Zeile 12 von unten, lies: 8,8 Mllgr. statt 8 Mllgr.



